

VÉRIFICATION DE LA PURETÉ ET TITRAGE  
DES  
COMPOSÉS ORGANIQUES

Complètement oxydés par le mélange chromique

---

THÈSE

POUR

l'Obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Nancy  
(MENTION PHARMACIE)

*Présentée et soutenue le jeudi 19 janvier 1922*

PAR

**HENRI CORDEBARD**

PHARMACIEN DE 1<sup>re</sup> CLASSE

LAURÉAT DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE, ANALYSE CHIMIQUE ET TOXICOLOGIE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

Né à Gondrecourt (Meuse), le 10 Novembre 1891

---

|                             |   |                               |   |                         |
|-----------------------------|---|-------------------------------|---|-------------------------|
| Examineurs de la Thèse..... | { | MM. FAVREL, <i>Président.</i> | { | <i>Membres du Jury.</i> |
|                             |   | DOURIS.....                   |   |                         |
|                             |   | PASTUREAU }                   |   |                         |







VÉRIFICATION DE LA PURETÉ ET TITRAGE  
DES  
COMPOSÉS ORGANIQUES

Complètement oxydés par le mélange chromique

THÈSE

POUR

l'Obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Nancy  
(MENTION PHARMACIE)

*Présentée et soutenue le jeudi 19 janvier 1922*

PAR

**HENRI CORDEBARD**

PHARMACIEN DE 1<sup>re</sup> CLASSE

LAURÉAT DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES DE CHIMIE, ANALYSE CHIMIQUE ET TOXICOLOGIE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

Né à Gondrecourt (Meuse), le 10 Novembre 1891



Examineurs de la Thèse.....

{ MM. FAVREL, *Président.*  
DOURIS..... }  
PASTUREAU } *Membres du Jury.*

# UNIVERSITÉ DE NANCY

# FACULTÉ DE PHARMACIE

Doyen : M. BRUNTZ, \*, ⚗, I ⚗, ⚗.

Assesseur : M FAVREL \*, I ⚗.

## Professeurs :

|                                |                                  |
|--------------------------------|----------------------------------|
| MM. FAVREL, *, I ⚗.....        | Chimie organique.                |
| GRÉLOT, *, I ⚗, ⚗.....         | Pharmacie galénique.             |
| BRUNTZ, *, ⚗, I ⚗, ⚗.....      | Matière médicale.                |
| DOURIS, ⚗, ⚗, déc. étrangère.. | Analyse chimique et Toxicologie. |
| HOLLANDE, ⚗.....               | Bactériologie.                   |
| PASTUREAU, *, ⚗.....           | Pharmacie chimique.              |
| SEYOT, *, ⚗, I ⚗.....          | Histoire naturelle (Botanique).  |

## Agrégé libre :

|                       |                        |
|-----------------------|------------------------|
| M. GIRARDET, I ⚗..... | Chimie et Toxicologie. |
|-----------------------|------------------------|

## Chargés de cours complémentaires :

|                                |                                 |
|--------------------------------|---------------------------------|
| MM. FAVREL, *, I ⚗.....        | Chimie minérale et Minéralogie. |
| PILLOT, I ⚗.....               | Physique.                       |
| DOURIS, ⚗, ⚗, déc. étrangère . | Chimie biologique.              |
| GRÉLOT, *, I ⚗, ⚗.....         | Hydrologie et Géologie.         |
| HOLLANDE, ⚗.....               | Bactériologie.                  |
| VERNIER, I ⚗.....              | Hygiène.                        |
| N.....                         | Législation.                    |

## Chefs des travaux pratiques :

|                                     |                                         |
|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| MM. CORDEBARD, ⚗, ⚗.....            | Chimie Analyse chimique et Toxicologie. |
| VOGT, I ⚗.....                      | Micrographie.                           |
| GILLOT, ⚗.....                      | Pharmacie.                              |
| VERNIER, I ⚗.....                   | Microbiologie et Parasitologie.         |
| PILLOT, I ⚗, chargé des travaux.... | Physique.                               |

## Secrétariat :

|                                             |                              |
|---------------------------------------------|------------------------------|
| MM. F. LAMBERT DES CILLEULS, *, ⚗, I ⚗..... | Secrétaire honoraire.        |
| ROVEL, I ⚗.....                             | Secrétaire en disponibilité. |
| BERTRAND, I ⚗.....                          | Secrétaire.                  |
| TRIBOLET.....                               | Commis.                      |
| LAPOINTE.....                               | Commis.                      |

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

## PRÉFACE

---

*Il m'est particulièrement agréable, en respectant les usages d'une heureuse tradition, de rendre un public hommage à ceux qui, m'ayant mis à même de présenter ce travail, ont droit à ma vive reconnaissance.*

*C'est un pieux devoir pour moi d'évoquer le souvenir d'un bon père, prodigue d'affection, dont les conseils m'encouragèrent à embrasser une profession illustrée du nom de son grand-oncle, le Professeur J.-B. GUIBOURT.*

*Que mon excellente mère reçoive ici l'hommage de ma profonde tendresse et de mon respect pour les exemples de devoir, de volonté et d'abnégation qui ont rempli sa vie.*

*Qu'il me soit permis aussi d'adresser l'expression de ma respectueuse reconnaissance à ceux qui m'ont facilité l'accès de la grande famille pharmaceutique :*

*A Monsieur FAGEOT, dont l'activité éclairée et l'affec-  
tueuse sollicitude ont laissé à tous ses stagiaires le souve-  
nir d'un bon maître et d'un bon pharmacien ;*

*A Monsieur le Doyen BRUNTZ, dont les nombreux  
encouragements et la bienveillante considération m'ont  
permis de prolonger mon séjour à la Faculté ;*

*A Monsieur le Professeur FAVREL qui, ayant bien voulu  
m'aider de sa haute compétence scientifique dans une*

*patiente et affectueuse direction, a tant de droits à ma profonde et respectueuse gratitude ;*

*A Messieurs les Professeurs DOURIS et PASTUREAU, près de qui j'ai toujours trouvé un bienveillant accueil et qui ont accepté d'être les juges de ce travail ;*

*A Messieurs les Professeurs de la Faculté de Pharmacie de Nancy dont je n'oublierai jamais le savant enseignement ni la marque de confiance dont ils m'ont honoré en me chargeant de la direction des travaux pratiques de Chimie, Analyse chimique et Toxicologie ;*

*A Monsieur le Professeur SARTORY qui, m'ayant accordé l'aide précieuse de ses savants conseils dès mon arrivée à la Faculté, n'a cessé de me témoigner les marques de sa constante amitié.*

*J'adresse à Monsieur le Professeur LAVIALLE et à son ami M. PÉNAU, dont j'ai eu le plaisir d'être un collaborateur de guerre et qui m'ont instruit de leur expérience dans la pratique du laboratoire, l'expression de mon cordial souvenir et de ma sincère amitié.*

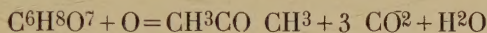
---

## INTRODUCTION

---

C'est en me heurtant à des difficultés d'ordre analytique que j'eus l'occasion d'essayer l'oxydation des substances organiques par le mélange chromique.

D'après les indications de P. VEIJER (1), l'acide citrique serait décomposable à chaud par une solution de permanganate de potasse acidulée par l'acide sulfurique en une molécule d'acétone et trois molécules de gaz carbonique.



La proportion de gaz carbonique formé dans cette réaction permettrait de calculer le poids d'acide citrique correspondant. Il suffit pour cela de recevoir le gaz dans une solution de Baryte et de doser par alcalimétrie la quantité de carbonate de baryum précipité.

En essayant cette réaction, j'avais remarqué qu'il se formait non seulement de l'acétone et du gaz carbonique, mais en outre de l'acide acétone-dicarbonique.

Afin d'éviter cette formation, je remplaçai le permanganate par d'autres oxydants et en particulier par du bichromate de potasse. En portant à l'ébullition une solution diluée d'acide citrique en présence d'un excès de bichromate et d'une proportion notable d'acide sulfu-

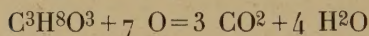
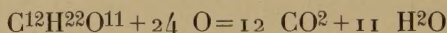
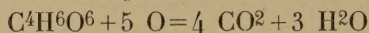
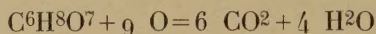
---

(1) P. Veijer. — *The Pharm<sup>l</sup>. Journal*, S<sup>ie</sup> 4, t. LXXXV, p. 417, 1910.

rique, j'obtins une quantité de gaz carbonique correspondant exactement à la transformation totale des atomes de carbone en  $\text{CO}_2$ .

Des essais réalisés dans les mêmes conditions sur plusieurs échantillons d'acide citrique et de citrates, d'acide tartrique et de tartrates, de saccharose, de glycérine, me donnèrent des résultats du même ordre.

L'oxydation de ces corps semblait satisfaire aux équations suivantes :



Obtenant par ce mode opératoire des quantités de gaz carbonique représentant entièrement ce que devait donner la combustion des atomes de carbone, je pensais pouvoir réaliser ainsi le dosage du carbone dans la molécule de quelques composés organiques. Malheureusement, le dosage du carbonate de baryte précipité était assez long et quelque peu variable d'un essai à l'autre.

C'est afin de tourner cette difficulté que j'eus l'idée de doser le bichromate résiduel en excès afin de déterminer le poids de bichromate réduit et, par suite, la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la prise d'essai.

Les résultats obtenus me permirent de constater que, dans certaines conditions, la réduction du bichromate était régulière et correspondait strictement à la combustion de la molécule organique.

L'étude de cette question fait l'objet principal de ce travail.

J'ai divisé celui-ci en deux parties et chacune de ces parties en trois chapitres :

1° La première partie, d'ordre bibliographique, rappelle l'emploi qui a été fait de l'acide chromique jusqu'ici.

Un premier chapitre a trait à l'emploi de l'acide chromique en analyse minérale quantitative et en particulier aux modes de dosage des chromates par volumétrie.

Dans un second, j'ai classé les modes opératoires qui comportent l'emploi du mélange chromique pour la préparation de composés organiques.

Un troisième comprend l'exposé des diverses méthodes d'analyse des substances organiques par oxydation. Il permet de se rendre compte du mode d'action du mélange chromique sur celles-ci et des résultats qu'il a pu donner aux auteurs qui l'ont employé.

2° La seconde partie, d'ordre pratique, comporte l'étude théorique et expérimentale de l'oxydation ultime des matières organiques par le mélange chromique.

La recherche des conditions théoriques de l'oxydation complète des matières organiques par le mélange chromique et des moyens de s'en assurer fait l'objet du premier chapitre.

Le second est consacré à l'étude expérimentale des conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir une oxydation complète, convenant au plus grand nombre de corps possible.

Le dernier chapitre indique les résultats obtenus avec les substances organiques justiciables de cette méthode.

Il est suivi de conclusions indiquant les services que peut rendre la méthode et le parti qu'on peut en tirer dans la pratique.

---



# PREMIÈRE PARTIE

---

## CHAPITRE PREMIER

### Emploi de l'acide chromique en analyse minérale quantitative.

Le pouvoir oxydant de l'acide chromique a été utilisé pour le dosage d'un certain nombre de substances minérales.

Parmi celles-ci, je citerai :

1° *Les sels ferreux ;*

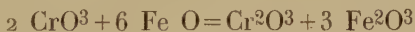
2° *Les chromates ;*

3° *La poudre de zinc.*

#### 1° Dosage des sels ferreux.

D'après MOHR (1), le dosage des sels ferreux par l'acide chromique a été découvert par PENNY et indiqué aussi par SCHABUS :

« Il repose sur la décomposition de l'acide chromique  
« par les sels de protoxyde de fer dans les liqueurs  
« acides :



---

(1) Mohr. — *Traité d'analyse chimique*. 2<sup>e</sup> édition française. Tr<sup>on</sup> de Forthomme. 1875, p. 245.

« En agitant, la décomposition se fait instantanément.  
 « Dans les solutions neutres, la réaction semble ne pas  
 « se produire ou ne se faire que partiellement, car on y  
 « voit toujours la coloration jaune produite par les chromates. »

Pratiquement, cet auteur recommande de verser une liqueur titrée de bichromate de potassium dans la solution acide de sels ferreux et d'employer le ferricyanure de potassium comme indicateur externe.

Généralisant le procédé, il le recommande pour le dosage :

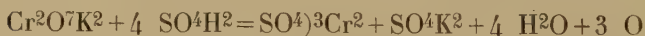
*Du cuivre dans les sels cuivriques*, par titrage des sels ferreux provenant de la double décomposition entre les sels cuivriques et le fer métallique ;

*De l'étain dans les sels stanneux*, par titrage du sel ferreux provenant de la double décomposition entre les sels stanneux et les sels ferriques ;

*De l'acide azotique libre*, par titrage du sel ferreux non peroxydé après contact d'un excès de ce sel avec l'acide.

Plus récemment, DENIGÈS (1) a fixé le mode opératoire et la composition des solutions titrées à employer pour le titrage des sels ferreux :

« En présence de l'acide sulfurique, une molécule de  
 « bichromate de potasse cède trois atomes d'oxygène  
 « aux substances oxydables.



« Par analogie avec les solutions permanganiques, la  
 « liqueur normale de bichromate (celle dont un litre

---

(1) Denigès. — *Précis de Chimie analytique*. (4<sup>e</sup> éd. Maloine 1913), p. 624 et 631.

« peut fournir aux substances oxydables un équivalent  
« d'oxygène), sera obtenue en dissolvant le 1/6 de la

« molécule de ce corps :  $\frac{294}{6}$ , soit 49 grammes, dans

« suffisamment d'eau pour faire un litre.

« La solution N/10, la plus employée, contiendra donc,  
« par litre,

4 gr. 90 de bichromate de K

« On l'utilisera comme celle de permanganate et dans  
« des conditions identiques, vis-à-vis des sels ferreux ou  
« des sels ferriques après réduction. La fin de l'opération  
« ne peut se reconnaître ici, comme avec le caméléon,  
« par une teinte caractéristique prise par le liquide essayé;  
« car ce liquide se colore bien avant que la réaction soit  
« complète et la couleur jaunâtre d'un très léger excès  
« de bichromate, marquant le terme final cherché, ne  
« peut être constatée. On est donc obligé d'avoir recours  
« à un indicateur externe et l'on a fait choix du ferri-  
« cyanure de K en solution au centième dont on dispose  
« une série de gouttes sur une bande de papier glacé.  
« Après chaque addition du réactif chromique titré à la  
« prise d'essai, on plonge une baguette de verre dans le  
« mélange, on agite et on porte l'extrémité mouillée de  
« la baguette sur une des gouttes de ferricyanure. Tant  
« que la goutte ainsi touchée prend une coloration d'un  
« beau bleu, brillante, c'est qu'il y a encore du sel fer-  
« reux à amener au maximum ; lorsque l'opération est  
« arrivée à son terme, on n'obtient plus qu'une colo-  
« ration bleu-grisâtre, mélangée de brun. »

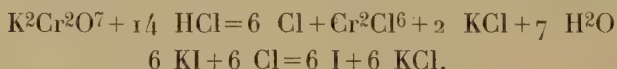
## 2° Dosage des chromates.

Inversement, la méthode précédente est parfaitement applicable au dosage des chromates en solution acide en employant une liqueur titrée de sulfate ferreux ammoniacal.

Un autre procédé de dosage des chromates repose sur la propriété dont jouit l'acide chromique de mettre en liberté les halogènes des hydracides.

MOHR (1), puis CLASSEN (2), signalent la réaction suivante :

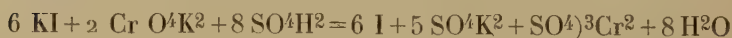
« Si l'on fait bouillir le bichromate de potassium avec  
« de l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage six  
« atomes de chlore, qui séparent de la solution d'iodure  
« de potassium une quantité équivalente d'iode. »



L'opération nécessite un appareil à distillation.

Il est plus simple d'employer le procédé suivant, recommandé par DENIGÈS (3).

« En présence de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué, l'acide chromique ou  
« les chromates en solution étendue déplacent l'iode de  
« l'iodure de potassium avec formation de sulfate chro-  
« mique.



(1) Mohr. — Ouvrage cité, p. 325.

(2) Classen A. — *Précis d'analyse chimique quantitative*. (Traduit sur la 3<sup>e</sup> éd. allem. par L. Gauthier et V. Francken. 1888), p. 423.

(3) Denigès. — Ouvrage cité, p. 704,

« Chaque atome-gramme d'iode mis en liberté corres-  
« pond au tiers de la molécule-gramme d'acide chromique  
« ou de chromate neutre.

« De même l'égalité :



« fait voir que chaque atome d'iode libéré représente  
« 1/6 de molécule-gramme de bichromate.

« On peut donc de la sorte doser l'acide chromique,  
« ainsi que les chromates et bichromates, par le titrage  
« à l'hyposulfite de l'iode déplacé, mais à la condition  
« d'opérer en milieu sulfurique ou chlorhydrique et en  
« liqueur chromique suffisamment diluée pour que la  
« coloration verdâtre du sulfate de chrome n'empêche  
« pas de voir la réaction finale. »

Ce même auteur (1) fait remarquer que le procédé est également applicable aux chromates insolubles dans l'eau et recommande la méthode pour le dosage indirect des métaux précipités de leurs solutions à l'état de chromates :

« Certains sels, en particulier ceux de plomb et de  
« baryte, pouvant être insolubilisés à l'état de chromates  
« par l'addition à leurs sels solubles d'un excès de chro-  
« mate de potassium, on conçoit la possibilité de doser  
« directement sur le précipité l'acide chromique inso-  
« lubilisé, ou, par reste dans le liquide filtré, l'excès  
« d'acide chromique non employé et d'en déduire la por-  
« tion précipitée et, par suite, la quantité de baryum  
« ou de plomb rendue insoluble.

« On peut même étendre le procédé au dosage volu-  
« métrique des sulfates. »

---

(1) Denigès. — Ouvrage cité, p. 705.

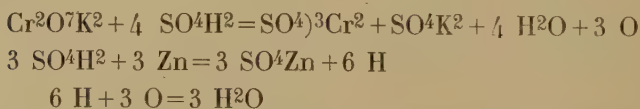
### 3<sup>e</sup> Dosage de la poudre de zinc.

DREWSSEN (1) a appliqué avec succès la méthode chromométrique au titrage de la poudre de zinc. Il opère de la manière suivante :

« A 100 cm<sup>3</sup> d'une solution de bichromate de potasse  
 « contenant 40 grammes de ce sel par litre, on ajoute  
 « 1 gramme de poudre de zinc, puis peu à peu de l'acide  
 « sulfurique au 1/10 avec assez de lenteur pour éviter  
 « tout dégagement gazeux. Après un quart d'heure, la  
 « réaction est terminée. On complète à un volume connu  
 « et on dose l'excès de bichromate avec une solution de  
 « sulfate ferreux dont on aura antérieurement pris le  
 « titre avec la même solution de bichromate.

« On calcule, en tenant compte qu'un gramme de  
 « bichromate de potasse est réduit par 0 gr. 663 de zinc  
 « pur. »

Il est facile de se rendre compte que le dosage est basé sur la fixation régulière par l'hydrogène naissant d'une quantité d'oxygène exactement suffisante pour sa transformation en eau, comme l'indiquent les équations suivantes :



D'après DENIGÈS (2), le dosage de l'excès de bichromate

---

(1) Drewsen. — *Bull. soc. chimique*, Sé 3, t. V. p. 399, 1891.

(2) Denigès. — Ouvrage cité, p. 706.

par la méthode iodométrique serait une modification avantageuse.

— Comme il est facile de s'en assurer, toutes les réactions précédentes sont rigoureusement quantitatives et l'emploi des méthodes basées sur leur application a donné d'excellents résultats.

---

## CHAPITRE II

### **Emploi du mélange chromique, comme oxydant, pour la préparation de corps de la chimie organique.**

Le pouvoir oxydant du mélange chromique vis-à-vis des substances organiques a été également utilisé :

- 1° Pour leur préparation ;
- 2° Pour leur analyse.

En jetant un coup d'œil d'ensemble sur les indications données par les auteurs au sujet de l'emploi du mélange chromique pour la préparation des corps de la chimie organique, on est frappé de la diversité des méthodes signalées.

Les modes opératoires préconisés semblent être le résultat d'observations successives dont le critérium repose sur le rendement de la préparation.

Opérant à des températures différentes, variant depuis 0° jusqu'à la température de l'ébullition, les chimistes ont employé des solutions chromiques de composition variable, telles que :

Des solutions aqueuses ou acétiques d'acide chromique ;

Des solutions acétiques ou sulfuriques diluées de bichromate de Na ou de K.

Le pouvoir oxydant de ces mélanges variant évidemment avec leur composition et la température à laquelle

on opère, a incité les chimistes à réaliser, suivant les cas :

1° *Une oxydation très ménagée ;*

2° *Une oxydation ménagée.*

### 1° Oxydation très ménagée.

L'oxydation très ménagée convient spécialement :

1° Aux corps présentant un minimum de résistance à l'oxydation ;

2° Aux corps susceptibles de donner plusieurs termes d'oxydation lorsqu'on désire atteindre seulement le premier de ces termes.

Elle a été réalisée par l'emploi :

a) *D'une solution aqueuse d'acide chromique ;*

b) *D'une solution acétique d'acide chromique ou de bichromate de K ou de Na ;*

c) *D'une solution sulfurique diluée et froide de bichromate ;*

d) *D'une solution sulfurique diluée et chaude de bichromate, mais en séparant aussitôt, par distillation, le premier produit d'oxydation obtenu.*

a) *La solution aqueuse d'acide chromique a été recommandée par BERTHELOT et JUNGFLEISCH (1) pour l'oxydation des carbures éthyléniques et acétyléniques :*

« L'oxygène naissant, tiré par exemple de l'acide chromique, oxyde à froid le propylène : on obtient d'abord deux isomères, l'aldéhyde propionique et l'acétone, ainsi que les produits ultérieurs de l'oxydation de l'acétone. »

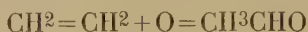
« Une oxydation extrêmement ménagée, effectuée à

---

(1) Berthelot et Jungfleisch. — (*Traité élém. Chimie org* 4<sup>e</sup> édition, 1898), t. I, p. 115.

« froid, en agitant l'amylène (1) avec l'acide chromique  
 « en solution aqueuse très étendue, donne l'acide valé-  
 « rianique correspondant ; mais dans les conditions ordi-  
 « naires, on obtient les acides homologues moins élevés :  
 « acides butyrique, acétique, etc..., c'est-à-dire des pro-  
 « duits de destruction de la molécule. »

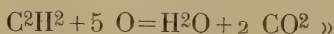
« L'acide chromique, en solution aqueuse concentrée,  
 « n'attaque pas sensiblement l'éthylène au-dessous de  
 « 100° ; mais à 120° la réaction a lieu, avec dégagement  
 « de 65<sup>cal</sup> et formation d'aldéhyde ordinaire (2) :



« Avec une solution étendue d'acide chromique, l'acé-  
 « tylène est oxydé progressivement en donnant de l'acide  
 « acétique (3) :



« Avec l'acide chromique encore, mais en solution  
 « concentrée, l'action est violente, immédiate, et dégage  
 « beaucoup de chaleur. Elle donne naissance à de l'acide  
 « formique et à du CO<sup>2</sup> en développant un dégagement  
 « de chaleur de 254<sup>cal</sup>, puis l'acide formique lui-même  
 « est oxydé, pour la plus grande partie, en produisant  
 « CO<sup>2</sup> et H<sup>2</sup>O.




---

(1) Berthelot et Jungfleisch. — (*Traité élém. Chimie org.* 4<sup>e</sup> édition, 1898), t. I, p. 119.

(2) Berthelot et Jungfleisch. — (*Traité élém. Chimie org.* 4<sup>e</sup> édition, 1898), t. I, p. 79.

(3) Berthelot et Jungfleisch. — (*Traité élém. Chimie org.* 4<sup>e</sup> édition, 1898), t. I, p. 68.

b) *L'acide chromique et les bichromates en solution acétique* ont été indiqués par THIELE et WINTER (1) pour effectuer la transformation des carbures à chaînes aromatiques en aldéhydes.

« Un oxydant qui ne transforme les méthylbenzènes  
« qu'en aldéhydes est l'acide chromique en présence  
« d'acide acétique et d'acide sulfurique concentré.

« On dissout la substance dans un mélange d'anhydride  
« acétique et d'acide sulfurique concentré et on l'oxyde  
« à basse température par un excès de bichromate de  
« potasse, en agitant mécaniquement. Les ortho, méta  
« et paraxylènes donnent les dialdéhydes correspondants  
« avec un bon rendement en opérant à une température  
« comprise entre 0 et 10°. »

L'oxydation des carbures aromatiques à plusieurs noyaux benzéniques en quinones se fait particulièrement bien par ce moyen.

L'oxydation du naphthalène en naphtoquinone peut être effectuée par exemple dans l'acide acétique par chauffage avec l'acide chromique (2).

Il en est de même de l'anthracène en anthraquinone ;

La phénanthrènequinone peut être obtenue aussi facilement ;

Le chrysène se transforme en chrysoquinone (3) par le bichromate de soude en solution acétique ;

Le fluorène en fluorénone (4), etc...

---

(1) Thiele et Winter. — *Annalen der Chemie*, t. CCCXI, p. 353, 1900.

(2) Groves. — *Annalen der Chemie*, t. CLXVII, p. 357, 1873

(3) Graebe et Hoenigsberger. — *Annalen der Chemie*, t. CCCXI, p. 262, 1900.

(4) Graebe et Rateanu. — *Zeitschrift für Chemie*, t. CCLXXIX, p. 258, 1894.

c) *La solution de bichromate dans l'acide sulfurique dilué* a été employée à froid pour réaliser la transformation des alcools secondaires en cétones. Je citerai celles :

De la dichlorhydrine de la glycérine en dichloroacétone, par l'action d'une solution froide contenant 15 % de  $\text{CrO}_3$  et 34 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$  (1) (les proportions de  $\text{CrO}_3$  indiquées par la suite ont été calculées d'après les poids de bichromate employés par les auteurs) ;

De l'orthométhoxyphénylcarbinol en méthoxyacétophénone, au-dessous de  $50^\circ$ , au moyen d'une solution à 10 % de  $\text{CrO}_3$  et 12 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$  (2) ;

De l'orthométhoxybenzhydrol en méthoxybenzophénone, au-dessous de  $50^\circ$ , par l'action d'une solution renfermant 10 % de  $\text{CrO}_3$  et « 3 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$  (3) ;

Du menthol en menthone, à  $30\text{--}35^\circ$ , au contact d'une solution à 10 % de  $\text{CrO}_3$  et 12,5 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$  (4).

Beaucoup de combinaisons aromatiques peu résistantes, comme le phénol, l'aniline et leurs dérivés, sont ainsi facilement transformées en quinones.

SCHNITER (5) transforme l'aniline en quinone, au-dessous de  $15^\circ$ , au moyen d'une solution à 1,7 % de  $\text{CrO}_3$  et 20 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

---

(1) Erlenbach. — *Annalen der chemie*, t. CCLXIX, p. 325, 1892.

(2) Klages et Eppelsheim. — *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XXXVI, p. 3584, 1903.

(3) Stoermer et Friederici. — *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XXXXI, p. 332, 1908.

(4) Beckmann. — *Annalen der chemie*, t. CCL, p. 325, 1889.

(5) Schniter. — *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XX, p. 2283, 1887.

NIETZKI (1) réalise la même transformation avec une solution à 5,7 % de  $\text{CrO}_3$  et 19 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Le phénol (2), le pyrogallol (3) sont facilement transformés en quinones par ce moyen ; l'hydroquinone (4), en particulier, en agitant sa solution froide avec une solution refroidie contenant 10 % de  $\text{CrO}_3$  et 12 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

D'après STOERMER (5), les dérivés parasubstitués comme le para aminophénol, l'acide paraphénolsulfonique, les para diamines, les para dioxydérivés sont encore plus facilement transformés en quinones que l'aniline et le phénol.

d) *La solution de bichromate dans l'acide sulfurique dilué employée à chaud* constitue le mélange chromique le plus communément usité. Son emploi permet d'obtenir en particulier les aldéhydes aux dépens des alcools primaires, à condition de les soustraire dès leur formation et par distillation à l'action du mélange oxydant.

DUPONT et FREUNDLER (6) obtiennent l'aldéhyde iso-valérique en faisant tomber, par petites portions, l'alcool isoamylique dans un appareil distillatoire plongé au bain-marie bouillant et contenant une solution à 17 % de  $\text{CrO}_3$  et 21 % de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

STAEDELER (7) recommande ce même mode opératoire

---

(1) Nietzki (d'après Béhal et Valeur. — *Traité de Ch. org.* 3<sup>e</sup> édit., 1911, t. II, p. 330.)

(2) Jungfleisch et Berthelot. — Ouvrage cité, t. I, p. 409.

(3) Jungfleisch et Berthelot. — Ouvrage cité, t. I, p. 445.

(4) Jungfleisch et Berthelot. — Ouvrage cité, t. I, p. 556.

(5) Stoermer. — *Les méthodes de la Chimie organique*, par Th. Weyl. (Traduit par R. Cornubert, 1914), t. II, p. 59.

(6) Dupont et Freundler. — *Manuel opératoire de Chimie organique*, 1898, p. 123.

(7) Staedeler. — *Jahresbericht der Chemie*, p. 329, 1859.

pour l'obtention des aldéhydes à partir des alcools primaires et conseille l'emploi d'une solution à 12 % de  $\text{CrO}_3$  et 25 % de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

FOSSEK (1) transforme l'alcool isobutylique en aldéhyde en opérant inversement et, faisant tomber dans l'alcool chauffé à  $90^\circ$  une solution à 12 % de  $\text{CrO}_3$  et 25 % de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , sépare immédiatement le produit formé par distillation.

En résumé, l'oxydation très ménagée donne presque toujours un produit intermédiaire d'oxydation : aldéhyde, cétone ou quinone ; les acides qui prennent naissance dans la réaction constituent une impureté dont il faut se débarrasser.

## 2° Oxydation ménagée.

L'oxydation ménagée est appliquée surtout :

1° Aux corps plus difficilement oxydables que les précédents ;

2° Aux corps susceptibles de donner plusieurs termes d'oxydation et dont on désire obtenir le plus oxygéné (d'une façon générale, les acides).

Elle a été réalisée par l'action :

a) *D'une solution sulfurique diluée et chaude de bichromate sur le premier terme d'oxydation obtenu ;*

b) *D'une solution sulfurique moins diluée, en opérant au réfrigérant à reflux.*

a) En maintenant au contact du mélange chromique en solution sulfurique diluée, à chaud, le premier terme d'oxydation obtenu : aldéhyde ou cétone, on obtient finalement des acides.

---

(1) Fosseck. — *Monatshefte für Chemie*, t. II, p. 614, 1881.

C'est ainsi que DUPONT et FREUNDLER (1) transforment l'alcool propylique en acide propionique en chauffant jusqu'à  $114^{\circ}$ , dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, cet alcool avec une solution à 9,20 % de  $\text{CrO}_3$  et 21 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

D'après BERTHELOT et JUNGFLEISCH (2), cette même transformation est obtenue avec une solution à 25 % de  $\text{CrO}_3$  et 4,4 % de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Par ce moyen, les aldéhydes sont transformés aussi facilement en acides que les alcools correspondants (3).

Les cétones, au contraire, sont scindées en deux acides possédant chacun un nombre d'atomes de C différent, mais dont la somme est égale à celui des atomes de C de la cétone. La rupture se fait généralement d'après les règles suivantes :

« Si la fonction cétonique est fixée à un noyau aromatique, elle y reste attachée (4).

« Si elle n'y est pas directement attachée, elle reste fixée au résidu gras pendant son oxydation (5).

« Dans les cétones grasses, le groupement CO reste toujours uni au reste le moins carboné, à moins qu'il n'y ait un reste tertiaire auquel cas celui-ci lui reste attaché (6).—»

b) *Sous l'influence d'un mélange chromique plus riche*

---

(1) Dupont et Freundler. — *Manuel opératoire de Chimie organique*. 1898, p. 144.

(2) Berthelot et Jungfleisch. — Ouvrage cité, t. II, p. 51.

(3) Fischer. — *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 2525, 1881.

(4) Béhal et Valeur. — Ouvrage cité, t. II, p. 261.

(5) Béhal et Valeur. — Ouvrage cité, t. II, p. 262.

(6) Popoff (d'après Behal et Valeur. — Ouvrage cité, t. I, p. 331).

en  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , l'oxydation peut être plus profonde et déterminer alors la rupture de la molécule.

Cette rupture peut se faire de deux façons :

*α) Sans combustion partielle des atomes de C.*

C'est ainsi que les acides dont la chaîne renferme une double liaison sont dédoublables par rupture de celle-ci en deux molécules d'acides (1).

*β) Avec combustion partielle des atomes de C.*

Ce procédé signalé par LAURENT est un mode général d'obtention des acides homologues inférieurs, aux dépens d'acides gras à poils moléculaires plus élevés (2).

Mais l'application la plus importante qui en ait été faite consiste dans la transformation des chaînes latérales des carbures aromatiques en autant de fonctions acides  $\text{COOH}$ .

Ce procédé classique est signalé par tous les auteurs. Il repose sur l'emploi à chaud d'une solution chromique contenant une proportion notable d' $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

BÉHAL (3) recommande de chauffer au réfrigérant à reflux, jusqu'à réduction complète du bichromate de K en sel de chrome, le corps à oxyder avec un mélange contenant 18 % de  $\text{CrO}^3$  et 40 % de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Dans ce cas, il y a combustion des chaînes latérales par transformation de leurs atomes de C en  $\text{CO}^2$  et de leurs atomes d'H en  $\text{H}^2\text{O}$  :

Le toluène, par exemple, donnant l'acide benzoïque ;

Le xylène donnant l'acide phtalique, etc...

— Ce coup d'œil général jeté sur l'emploi du mélange chromique comme oxydant permet de voir que sa composition doit varier suivant le terme d'oxydation à obtenir.

---

(1) Berthelot et Jungfleisch. — Ouvrage cité, t. II, p. 71.

(2) Berthelot et Jungfleisch. — Ouvrage cité, t. II, p. 13.

(3) Béhal et Valeur. — Ouvrage cité, t. II, p. 266.

Il semblerait donc que l'on puisse fixer à l'avance les conditions de concentration et de température nécessaires à l'obtention de tel ou tel terme de l'oxydation de la matière organique.

En réalité, un tel projet doit être abandonné car on se heurte alors à des considérations d'un autre genre reposant sur la variabilité de résistance à l'oxydation des substances :

tant du fait de la constitution de leur molécule,

que du fait des fonctions ou des groupements greffés sur elle. Les considérations suivantes, empruntées aux auteurs, en donnent une idée :

« Alors que le groupement CH se transforme facilement par oxydation en groupement COH, tant dans les corps gras que dans les chaînes latérales des composés aromatiques (1), le groupe CH qui entre dans la chaîne fermée du benzène, au contraire, s'oxyde difficilement. »

« Le noyau benzénique oppose une résistance extraordinaire à l'oxydation. Par une oxydation énergique, il y a destruction de l'édifice moléculaire, de sorte que, généralement, les différents atomes de C sont éliminés sous forme de CO<sup>2</sup>. On peut obtenir des molécules représentant une partie du noyau, sans qu'on puisse prévoir leur nature (2). »

En ce qui concerne l'oxydation des hydrocarbures aromatiques à chaînes latérales :

« Si le carbure oxydé possède deux ou plusieurs chaînes latérales, c'est la chaîne la plus complexe qui est d'abord attaquée.

---

(1) Alexeyeff. — *Méth. de transf. des comb. organiques*, 1891, p. 6.

(2) Stoermer. — *Les méth. de la ch. org.*, par Th. Weyl, t. II, p. 118.

« Si ces chaînes sont isomères, une chaîne secondaire  
« est oxydée avant une chaîne primaire (1). »

« En règle générale, ce sont les chaînes latérales qui  
« portent une fonction quelconque qui disparaissent les  
« premières par oxydation. C'est pour la même raison  
« que lorsque le carbure possède deux chaînes latérales  
« dont l'une est normale et l'autre ramifiée, c'est cette  
« dernière qui disparaît d'abord par oxydation, les fonc-  
« tions carbure secondaire et tertiaire étant plus facile-  
« ment attaquables que les fonctions carbure primaire.  
« Les dérivés para s'oxydent plus facilement que les méta,  
« au moyen du mélange chromique, tandis que, dans les  
« mêmes conditions, les dérivés ortho restent à peu près  
« inattaqués (2). »

« S'ils sont attaqués, ils sont alors détruits complète-  
« ment (3). »

« La fonction COOH oppose une grande résistance à  
« une oxydation ultérieure de la molécule. Lorsque cette  
« résistance est vaincue, le groupement est éliminé (4).

La présence de la fonction OH dans le noyau benzénique  
rend ses groupes CH plus oxydables (5).

« L'oxydation des phénols à chaîne latérale en oxyacides  
« n'est généralement pas possible au moyen du mélange  
« chromique sans destruction du noyau benzénique (6). »

---

(1) Berthelot et Jungfleisch. — Ouvrage cité, t. II, p. 96.

(2) Béhal et Valeur. — Ouvrage cité, t. II, p. 266.

(3) Fritz Ulmann. — *Tr. prat. de Chim. org.* (Traduction de Cornu-  
bert, 1914), p. 72-75.

(4) Fritz Ulmann. — *Tr. prat. de Chim. org.* (Traduction de Cornu-  
bert, 1914), p. 72-75.

(5) Alexeyeff. — *Méth. de transf. des comb. organiques*, p. 6, 1891.

(6) Barth. — *Annalen der Chemie*, t. CLIV, p. 360, 1870.

« Si le noyau benzénique contient un groupe aminé,  
« ce noyau est plus facilement oxydé, tandis que le  
« groupe  $\text{AzO}^2$  augmente la stabilité du noyau (1). »

« La présence des groupes acides,  $\text{AzO}^2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}^3\text{H}$ ,  
« rend l'oxydation de la molécule plus difficile :

« Alors que le mononitro toluène s'oxyde encore par le  
« mélange chromique, ou  $\text{AzO}^3\text{H}$  dilué en tube scellé, le  
« dinitrotoluène ne s'oxyde même plus par le mélange  
« chromique (2). »

---

(1) Stoermer. — *Les méth. de la Ch. organique*, par Th. Weyl,  
p. 119, t. II.

(2) Alexeyeff. — *Méth. de transf. des comb. organiques*, p. 5, 1891

## CHAPITRE III

### **Dosage des matières organiques par oxydation.**

Quoique l'exposé des méthodes d'analyse des matières organiques par la détermination quantitative de leurs produits d'oxydation sorte du cadre de ce sujet, j'ai cru devoir décrire ici les principales d'entre elles. Les méthodes employées dans ce but peuvent être divisées en deux catégories principales :

1° **Méthodes directes** (basées sur le dosage des produits d'oxydation) ;

2° **Méthodes indirectes** (basées sur la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire à la formation de ces produits d'oxydation).

**1<sup>o</sup> Méthodes basées sur l'évaluation quantitative  
des produits d'oxydation :**

La transformation des matières organiques dans leurs produits d'oxydation peut s'effectuer par des méthodes appartenant à deux groupes différents :

**A) Procédés basés sur leur oxydation  
par voie sèche.**

**B) Procédés basés sur leur oxydation  
par voie humide.**

**A) Procédés d'oxydation par voie sèche.**

Ils permettent d'obtenir l'oxydation complète, appelée encore *combustion* de la matière organique. Ils diffèrent les uns des autres, soit par le mode opératoire, soit par la substance oxydante.

a) *Dosage du carbone et de l'hydrogène*

α) **DANS LES SUBSTANCES ORGANIQUES  
CONTENANT SEULEMENT DES ATOMES DE C, D'H ET D'O**

Dans la méthode de LIEBIG, universellement employée, les substances organiques sont brûlées par l'oxyde de cuivre porté au rouge, la combustion s'achevant dans un courant d'oxygène. Tout le carbone est transformé en gaz carbonique, tandis que l'hydrogène passe à l'état d'eau.

Un tube à chlorure de calcium taré retient cette dernière alors que le gaz carbonique est fixé par de la potasse ou

de la chaux sodée contenue dans un vase préalablement pesé.

L'opération se fait généralement dans un tube de verre peu fusible.

Connaissant ainsi les quantités de gaz carbonique et d'eau formées dans la combustion d'un poids déterminé de substance organique, on en déduit les proportions centésimales de carbone et d'hydrogène ; quant à l'oxygène, il s'obtient par différence.

### β) DANS LES SUBSTANCES ORGANIQUES AZOTÉES

Si la substance organique contient en outre de l'azote, il faut modifier légèrement ce mode opératoire : dans la combustion d'un grand nombre de substances organiques azotées, surtout dans les composés nitrés et nitrosés, il se produit des oxydes de l'azote qui, étant absorbés, en partie par l'eau formée, en partie par la potasse, faussent les résultats et donnent des chiffres trop élevés lors du calcul de l'hydrogène et du carbone.

Il convient alors de placer des spirales ou un rouleau de toile de cuivre à l'extrémité du tube à combustion. Au contact de ce métal porté au rouge, les oxydes d'azote formés sont réduits à l'état d'azote. Comme ce gaz inerte est sans action sur les réactifs absorbants employés, les chiffres obtenus dans ce cas sont aussi exacts que dans l'opération précédente.

### γ) DANS LES SUBSTANCES ORGANIQUES HALOGÉNÉES

Dans le cas de substances organiques halogénées, on opère exactement comme pour les substances azotées en remplaçant le cuivre par de l'argent, ce dernier métal

ayant pour but de retenir les traces d'halogènes mis en liberté.

δ) DANS LES SUBSTANCES ORGANIQUES CONTENANT DU SOUFRE

Les substances organiques contenant du soufre ne peuvent pas être brûlées en présence d'oxyde de cuivre seul, car il se dégagerait alors du gaz sulfureux qui, étant absorbé partiellement par l'eau du tube à  $\text{CaCl}_2$ , partiellement par la potasse, fausserait les résultats. Pour éviter cette cause d'erreur, on substitue à l'oxyde de cuivre, employé comme oxydant, du chromate de plomb granulé, celui-ci transformant tout le soufre de la matière organique en sulfate de plomb non volatil.

ε) DANS QUELQUES COMPOSÉS ORGANO-MÉTALLIQUES

Si la substance organique contenait en outre des métaux alcalins, alcalino-terreux ou du cadmium, une partie du  $\text{CO}_2$  resterait fixée sous forme de carbonate, dans le tube à analyse. Dans ce cas, la combustion de la substance organique doit être faite en présence d'un mélange de chromate de plomb et de chromate de potasse.

Le dosage du carbone dans les matières organiques peut encore se faire de la façon suivante :

La méthode de VON KONECK (1) consiste à brûler la matière organique dans un creuset avec du peroxyde de sodium après mélange intime. Le carbone brûlé se trouve dans la masse sous forme de  $\text{CO}_3\text{Na}^2$ . Il suffit de dissoudre celle-ci dans de l'eau distillée bouillie et d'y ajouter une

---

(1) Von Koneck. — *Zeitsch. für ang. chemie*, t. XVII, p. 888, 1904.

solution de chlorure de baryum d'un titre connu. Dans le filtrat, on dose l'excès de baryum sous forme de sulfate afin de connaître la quantité de ce métal fixée sous forme de carbonate. On en déduit la teneur en carbone de la matière organique.

b) *Dosage de l'azote*

α) PAR DÉTERMINATION DU VOLUME D'AZOTE

(Méthode de DUMAS)

En principe, on brûle la substance dans un tube à combustion exempt d'air avec de l'oxyde de cuivre et des spirales de cuivre, comme il a été dit. Les gaz provenant de la combustion sont ensuite déplacés par un courant de  $\text{CO}_2$  pur et recueillis dans un appareil gradué rempli d'une solution de potasse caustique.

Le gaz carbonique y est fixé, l'eau s'y trouve condensée, seul l'azote se dégage. De la mesure du volume de celui-ci, après corrections de température et de pression, on déduit la quantité d'azote contenue dans la prise d'essai.

β) PAR FORMATION D' $\text{AzH}_3$

(Méthode de WILL et WARRENTRAP)

L'azote des matières organiques peut aussi être intégralement libéré sous forme d' $\text{AzH}_3$ , par l'action à la fois oxydante et hydrogénante des alcalis portés au rouge.

Un mélange intime de substance et de chaux sodée est introduit dans un tube à combustion fermé à l'une de ses extrémités. Celui-ci, étant porté à une haute température, laisse dégager une quantité d'ammoniac correspondant à l'azote de la substance organique.

Cet  $\text{AzH}_3$  peut être déterminé quantitativement soit en

le faisant passer dans  $\text{HCl}$  et précipitant à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque (procédé de WILL et WARRENTRAP), soit par titrage de la quantité d'acide décimormal neutralisé par barbotage (procédé de PÉLIGOT).

#### c) Dosage des halogènes

Le dosage des halogènes des substances organiques par voie sèche a été réalisé par de nombreux procédés.

Que l'oxydation soit obtenue au moyen de la chaux vive (LIEBIG), du mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude par fusion (VOLHARD [1]), du peroxyde de sodium (PRINGSHEIM [2]), etc., on obtient finalement le sel alcalin ou alcalino-terreux de l'hydracide correspondant à l'halogène en présence : on le dose par les moyens habituels.

#### d) Dosage du soufre

Le dosage du soufre dans les matières organiques se fait toujours sous forme de sulfate de baryte après oxydation par voie sèche.

Celle-ci peut être réalisée soit par un mélange en fusion d'azotate de potasse et de potasse caustique (LIEBIG), de carbonate de soude et de bioxyde de sodium (VON ASBOTH [3]), soit par calcination avec de la chaux et de l'azotate de calcium (4), ou avec de l'oxyde mercurique (5), soit par déflagration avec du peroxyde de sodium (6), etc.

---

(1) Volhard. — *Annalen der chemie*, t. CXC, p. 40, 1878.

(2) Pringsheim. — *Berichte der deutsch. chem. gesellsch.*, t. XXXVI, p. 4244, 1903.

(3) Von Asboth. — *Chem. Zeit.*, XIX, p. 2040, 1895.

(4) De Koninck et Nihoul. — *Berichte der deutsch. chem. gesellsch.*, t. XXVII, Ref., p. 804, (1894).

(5) Russel. — *Jl. of the ch. Soc. of London*, t. VII, p. 212, 1854.

(6) Von Koneck. — *Zeit. für ang. ch.*, t. XVI, p. 518, 1903.

— Comme on peut s'en rendre compte par la pratique, si l'analyse des substances organiques par voie sèche donne d'excellents résultats, elle constitue par contre une opération longue et difficile exigeant de l'opérateur beaucoup de soin et d'habitude.

### B) Procédés d'oxydation par voie humide :

C'est pour éviter ces difficultés d'ordre pratique que les chimistes ont cherché des méthodes d'une application plus facile leur permettant de transformer par voie humide les substances organiques en leurs produits d'oxydation.

Le principal inconvénient de ces procédés est de ne pas convenir, chose évidente, au dosage de l'hydrogène, l'eau en résultant ne pouvant être isolée du liquide oxydant.

#### a) Dosage du carbone

Le dosage du carbone par voie humide dans les substances organiques a été signalé par MESSINGER (1), qui transforme ce métalloïde en  $\text{CO}^2$  par l'emploi de l'acide chromique en solution dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, à chaud.

Il chauffe la substance organique avec un excès d'acide chromique, ou de bichromate et d'acide sulfurique concentré, dans un ballon préalablement débarrassé de  $\text{CO}^2$  relié à un appareil à potasse taré.

D'après l'auteur, le procédé est général, l'oxydation totale du carbone étant terminée au bout de deux heures. L'année suivante, ce même auteur ayant constaté qu'une partie du carbone de quelques substances passait à l'état d'oxyde de carbone ou de carbure, recommanda, pour

---

(1) Messinger. — *Berichte der deutsch chem. gesellsch.*, t. XXI, p. 2910, 1888 — *Idem*, t. XXIII, p. 2756, 1890.

compléter l'oxydation, de faire passer les gaz dans un tube court à combustion contenant de l'oxyde de cuivre et du chromate de plomb, porté au rouge.

Le dosage du carbone par ce moyen est le principe de la méthode de dosage du C dans la fonte et l'acier, par mesure du volume du gaz carbonique produit (WIBORGH, HEMPEL, THOERNER), ou par pesée de ce gaz (CORLEIS, GÖTTIG).

#### b) Dosage de l'azote

Par voie humide, l'azote des substances organiques peut être transformé, totalement ou partiellement suivant la fonction à laquelle il appartient, en ammoniac.

Cette transformation se fait pendant l'oxydation des autres atomes de la molécule sous l'influence d'acide sulfurique concentré à haute température.

Qu'il y ait ou non addition à celui-ci de substances oxydantes ( $\text{MnO}^4\text{K}$  d'après KJEHDAL ;  $\text{HgO}$  ;  $\text{CuO}$  ;  $\text{MnO}^2$  ;  $\text{SO}^4\text{Hg}$  ;  $\text{SO}^4\text{Cu}$  ;  $\text{ClO}^4\text{K}$  d'après STCHERBACH ;  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  d'après KRÜGER), d'adjuvants réducteurs ( $\text{Hg}$  ; oxalate neutre de potasse d'après DENIGÈS), de substances ayant pour but d'élever la température d'ébullition de l'acide ( $\text{SO}^4\text{H}^2$  d'après GUNNING, HUGUET, et en général de sels de K facilement transformés en  $\text{SO}^4\text{K}^2$ ), la méthode ne donne pas toujours des résultats quantitatifs. Tous les auteurs sont d'accord sur ce point. M. KRÜGER (1) range en deux groupes les substances azotées :

Celles dont l'azote est transformé quantitativement en  $\text{AzH}^3$ , telles que : amines, composés ammoniacaux, dérivés de la pyridine et de la quinoléine, alcaloïdes, albumines ;

---

(1) M. Krüger — *Berichte der deutsch chem. gesellsch.*, t. XXVII, p. 1633, 1894.

Celles dont l'azote n'est pas transformé intégralement en  $AzH^3$ , telles que : composés nitrosés, isonitrosés, azoïques, diazoïques, amidoazoïques, hydrazines.

D'une façon générale appartiennent à ce deuxième groupe les corps dont la molécule contient :

Un atome d'azote uni à un atome d'oxygène, ou un atome d'azote uni à un autre atome d'azote.

Dans les cas où il y a formation d' $AzH^3$ , celui-ci restant fixé dans la liqueur acide sous forme de sulfate d'ammoniaque, on peut le doser par les procédés habituels après déplacement par un alcali : précipitation à l'état de chloroplatinate d' $AzH^4$ , saturation partielle d'une solution acide d'un titre connu, décomposition en  $Az$  par l'hypobromite de soude, formation d'hexaméthylène tétramine au contact du formol, etc...

FRITSCH (1) a donné un procédé qui permet de doser à la fois le carbone et l'azote de certaines substances organiques. C'est une combinaison de la méthode de MESSINGER et de la précédente : à cet effet, il chauffe la matière organique avec le mélange d' $SO^4H^2$  et de  $Cr^2O^3K^2$ , absorbe le  $CO^2$  dans un appareil à potasse taré, puis dose l' $AzH^3$  du sulfate d'ammoniaque formé après déplacement au moyen des alcalis.

### c) Dosage des halogènes

Les halogènes sont très rarement dosés directement dans les substances organiques. En général, il est préférable et même nécessaire de décomposer auparavant la substance.

Deux méthodes principales sont employées dans ce but :

---

(1) Fritsch. — *Annalen der chemie*, T. CCXCIV, p. 79, 1896.

1) La méthode de CARIUS est basée sur l'oxydation complète de la substance organique par chauffage avec de l'acide azotique fumant en tube scellé, à haute température et sous pression.

Les halogènes d'abord mis en liberté passent rapidement à l'état d'hydracides sous l'influence réductrice de l'acide nitreux formé. Si l'on a eu soin d'ajouter à l'acide azotique du nitrate d'argent, la transformation des halogènes en sels d'argent insolubles correspondants est quantitative ;

2) Il est également facile de doser les halogènes des substances organiques en les transformant en hydracides par le mélange d'acide chromique et d'acide sulfurique concentré.

BAUBIGNY et CHAVANNE (1) ont en effet montré que « par décomposition complète des substances organiques halogénées au moyen de l'acide chromique dissous dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, le brôme et le chlore se dégagent à l'état gazeux tandis que l'iode est oxydé au sein de la liqueur et y reste à l'état d'acide iodique ».

Pour doser le Cl et le Br on fait passer les produits d'oxydation dans une solution alcaline de sulfite de soude. Les halogènes-y sont retenus puis dosés pondéralement ou volumétriquement.

L'acide iodique qui reste dans le liquide oxydant est transformé par le sulfite de soude, en présence de nitrate d'argent, en iodure d'argent qu'il reste à peser ;

d) *Dosage du S, du P, de As, de Sb, des métaux*

La méthode de CARIUS, comme celle de MESSINGER,

---

(1) Baubigny et Chavanne. -- *C. R. de l'Académie des Sciences*, t. CXXXVI, p. 1197, 1903.

permet d'obtenir non seulement l'oxydation du carbone et de l'hydrogène des substances organiques, mais en outre la transformation des métalloïdes qui peuvent entrer dans leur composition.

Le S, le P, l'As, le Sb passent à l'état de  $\text{SO}^3$ ,  $\text{P}^2\text{O}^5$ ,  $\text{As}^2\text{O}^5$ ,  $\text{Sb}^2\text{O}^5$ . Les métaux sont retrouvés dans la méthode de CARIUS à l'état de nitrates, tandis que, dans la méthode de MESSINGER, ils passent à l'état de sulfates.

Telles sont les principales méthodes générales d'analyse des substances organiques basées sur le dosage de leurs produits d'oxydation.

Il faut y ajouter quelques méthodes ayant été appliquées au dosage, par oxydation plus ou moins complète, de quelques composés organiques spéciaux.

Le dosage du formol, par exemple, est basé sur la transformation de cet aldéhyde en acide formique par l'eau oxygénée, l'acide produit étant ensuite déterminé acidimétriquement.

Le dosage de l'urée par oxydation au moyen de l'hypobromite de soude se traduit par une mise en liberté d'azote dont le volume sert de base au calcul de détermination quantitative.

Le mélange chromique constitué par une solution de bichromate de potasse dans l'acide sulfurique dilué est un agent d'oxydation puissant. Il est possible, par son emploi, d'obtenir la combustion de quelques substances organiques.

Ce procédé appliqué à la glycérine a permis à quelques chimistes d'évaluer la proportion de cette substance d'après la quantité de gaz carbonique produit dans son oxydation.

LÉGLER (1) détermine la quantité de gaz carbonique formé par la perte de poids subie par l'appareil de WILL, dans lequel il fait l'oxydation de la glycérine et peut ainsi calculer la proportion correspondante de cette substance.

GANTTER (2) mesure simplement le volume de gaz carbonique produit dans la réaction. Il opère ainsi :

« Le ballon laboratoire renferme 3 grammes de bichromate de potasse et 5 à 10 cm<sup>3</sup> de la solution glycinée, auxquels on ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique étendu. Pratiquement, on emploie une solution de glycérine renfermant au plus 0 gr. 30 de glycérine pour 100 cm<sup>3</sup>. Lorsque l'appareil est préparé, on chauffe légèrement pour faire dissoudre le chromate et on ajoute l'acide sulfurique goutte à goutte ; il se produit un dégagement régulier d'acide carbonique qui devient peu à peu plus faible. On chauffe ensuite le ballon et on termine par une ébullition d'un quart d'heure. Lorsque l'oxydation est complète, on fait refroidir et on détermine le volume du gaz à la manière ordinaire. Toute l'opération ne doit pas durer plus d'une heure. Le volume à gaz de l'auteur, dans lequel on intercale un tube d'absorption pour la vapeur d'eau, convient particulièrement bien pour la mesure du volume du gaz carbonique. »

FRANÇOIS et BOISMENU (3), dans le but de s'assurer que l'oxydation de la glycérine par le mélange chromique est

---

(1) Légler. — *Rep. der anal. chemie*, t. VI, p. 631, 1887.

(2) Gantter. — *Zeitschr. für analyt. chemie*, t. XXXIV, p. 421, 1895.

(3) François et Boismenu. — *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 7<sup>e</sup> Sé., t. XI, p. 49, 1915.

complète, déterminent ainsi la quantité de gaz carbonique produit dans la réaction :

« La vérification consiste à produire l'oxydation d'un  
« poids connu de glycérine pure par le mélange chromique dans un appareil traversé par un courant d'air  
« privé d'acide carbonique et à peser l'acide carbonique  
« produit en le fixant sur une solution de potasse comme  
« dans une analyse organique. En un mot, on pratique  
« une combustion organique par voie humide, en remplaçant le tube à analyse par un ballon à réaction...  
« L'augmentation de poids subie par le système des tubes  
« à potasse donne l'acide carbonique produit. »

Le même essai appliqué aux glycérophosphates a permis aux auteurs de conclure que :

« Comme on le voit et comme l'avait déjà fait remarquer HEHNER, l'oxydation n'est complète que si on rend  
« l'action oxydante aussi énergique que possible, en opérant en milieu sulfurique concentré et à la température  
« de l'ébullition suffisamment prolongée. »

De même, P. SZEBERENYI (1) a pu, par l'emploi du mélange chromique, transformer l'acide lactique en acide acétique, gaz carbonique et eau, et a fondé sur cette observation une méthode de dosage de ce corps.

---

(1) P. Szeberenyi. - *Annales de chimie analytique*, 2<sup>e</sup> Sér., t. I, p. 222, 1919.

## 2<sup>o</sup> Méthodes de dosage des matières organiques basées sur l'évaluation de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation.

La quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation d'une matière organique peut être déterminée par la connaissance de la proportion de réactif oxydant consommé par cette dernière.

Cette proportion peut être facilement connue si on emploie comme réactif oxydant :

- a) *Le permanganate de potasse ;*
- b) *Les sels cuivriques en solution tartrique alcaline ;*
- c) *L'acide chromique ou les bichromates en solution acide.*

a) *Le permanganate de potasse employé en solution acide* cède facilement son oxygène aux substances qui en sont avides, se transformant en sels de K et de Mn sensiblement incolores, alors que les solutions permanganiques, même très étendues, sont d'un rose-violet très intense.

Le terme de l'oxydation indiqué par l'excès de réactif oxydant est marqué par l'apparition de cette coloration violacée persistante.

Parmi les substances organiques exactement oxydées par ce réactif, il faut noter : l'acide oxalique et les oxalates, l'acide formique et les formiates, la glycérine, qui sont intégralement transformés en gaz carbonique et eau.

L'acide oxalique peut d'ailleurs être le résultat d'une transformation préalable d'autres substances organiques (acide lactique, glycérine, oxydés en milieu alcalin) et

servir ainsi de produit intermédiaire permettant de réaliser leur dosage indirect.

*En solution alcaline, le permanganate convient également bien au dosage du phénol par transformation en gaz carbonique et eau.*

D'après DENIGÈS (1) : « Les substances organiques susceptibles d'être oxydées par le permanganate de potasse sans que la réaction puisse être représentée par une équation bien définie sont extrêmement nombreuses ; mais il en est, parmi elles, dont l'oxydation, dans des conditions données, peut être suffisamment régulière pour permettre leur dosage titrimétrique. Tels sont :

« L'acide urique et les urates ; les substances albuminoïdes et les tanins ».

b) *La méthode cuprométrique*, basée sur le pouvoir oxydant des solutions tartriques alcalines de sels cuivriques qui passent alors à l'état de sels cuivreux est aussi une méthode d'une application courante.

D'après DENIGÈS (2) : « La réduction qu'on constate à froid déjà pour certains réducteurs (l'hydroxylamine et les hydrazines) s'accomplit surtout bien à l'ébullition. Dans ces conditions, les sucres aldéhydiques et cétoniques, notamment le glucose et le fructose, et par suite leur mélange, le sucre interverti, qui la présentent avec une grande netteté, sont susceptibles d'être dosés volumétriquement en appliquant la décoloration des sels de cuivre. Du reste, bien que la méthode cuprométrique soit susceptible d'être appliquée à la détermination quantitative de tous les corps capables de

---

(1) Denigès. — Ouvrage cité, p. 584.

(2) Denigès. — Ouvrage cité, 4<sup>e</sup> édition, p. 635.

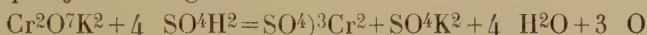
« réduire régulièrement les composés cuivriques, en milieu alcalin, on ne s'en est guère servi jusqu'ici qu'au dosage des sucres réducteurs ».

c) *Le dosage indirect des substances organiques par l'emploi du mélange chromique* est particulièrement recommandable dans le cas actuel.

Ainsi, on peut en citer quelques applications. J'ai classé les procédés d'évaluation de l'oxygène consommé par réduction du bichromate de la manière suivante :

#### α) PROCÉDÉ COLORIMÉTRIQUE

En présence d'acide sulfurique, la mise en liberté d'oxygène, qu'elle soit spontanée ou que l'oxygène soit absorbé au fur et à mesure de l'opération par la matière organique, se traduit par la réduction de l'acide chromique jaune-rougeâtre en sulfate de chrome vert-bleu :



Au contact d'une substance organique oxydable, en présence d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  dilué, le bichromate jaune est transformé rapidement en sulfate de chrome bleu. La teinte du liquide passe au vert légèrement jaunâtre dès que le terme de l'oxydation est atteint : c'est l'indice d'un très léger excès de bichromate.

Dans les applications de cette méthode, les auteurs prennent comme terme de la réaction l'apparition de cette teinte vert-jaune.

M. NICLOUX (1), le premier, a signalé un procédé rapide de dosage de petites quantités d'alcool basé sur sa transformation par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique dilué en acide acétique.

---

(1) M. Nicloux. — *C. R. Soc. de Biol.*, t. III, p. 841 et 1126, 1896.

Mettant en contact des volumes égaux ( $5\text{ cm}^3$ ) d'acide sulfurique et de solution alcoolique très faible (moins de  $2\text{ cm}^3$  d'alcool absolu par litre d'eau), il fait tomber par dixièmes de centimètres cubes dans le mélange porté à l'ébullition une solution de bichromate de potasse à 20 grammes par litre. En agitant, le liquide se colore en vert-bleu.

L'auteur considère l'oxydation comme terminée dès que la solution prend une teinte vert-jaune faible, indice d'un très léger excès de bichromate. L'année suivante (1), il indique une solution de bichromate à 19 grammes par litre seulement et insiste sur la nécessité d'ajouter une forte proportion d'acide sulfurique et de maintenir le mélange à l'ébullition quelques secondes.

Il a recommandé ce procédé pour le dosage de la glycérine (2), puis de l'éther ordinaire (3), au moyen de solution contenant respectivement 38 gr. et  $14\text{ gr. } 9$  de bichromate de potasse par litre.

BORDAS et RACZKOWSKI (4), tout en opérant dans des conditions légèrement différentes, signalent aussi ce procédé comme convenant au dosage de petites quantités d'alcool et de glycérine.

Ces auteurs emploient seulement  $2\text{ cm}^3$  d' $\text{SO}_4\text{H}_2$  pour  $5\text{ cm}^3$  de solution d'alcool ou de glycérine et y versent peu à peu du bichromate à 21 grammes par litre pour le

---

(1) M. Nicloux. — *Journ. Pharm. et Chim.*, *Sic* 6, t. V, p. 424, 1<sup>er</sup> mai 1897.

(2) M. Nicloux. — *C. R. Soc. de Biologie*, t. IV, p. 274, 1897.

(3) M. Nicloux. — *C. R. Soc. de Biologie*, t. XIII, p. 577, 1906.

(4) Bordas et Raczkowski. — *Journ. de Pharm. et Chim.*, *Sic* 6, t. V, p. 243, 1897.

dosage de l'alcool, et à 48 grammes par litre pour le dosage de la glycérine.

BÉHAL et FRANÇOIS (1), enfin, reprenant l'étude de la question, ont précisé les conditions de l'opération en vue du dosage de l'alcool dans le chloroforme anesthésique :

Ils emploient 5 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique, 2 cm<sup>3</sup> d'SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, plongent le tube contenant ce mélange dans un bain-marie bouillant et y versent du bichromate à 16 gr. 97 par litre jusqu'à coloration vert-jaunâtre.

Dans ces méthodes, le titre des solutions oxydantes est tel que le nombre de centimètres cubes employés pour une prise d'essai de 5 cm<sup>3</sup> indique en grammes la proportion par litre du produit à doser.

### 3) PROCÉDÉS BASÉS SUR LE DOSAGE DE L'EXCÈS DE BICHROMATE

Il semble qu'on doive doser plus exactement, par voie indirecte, les matières organiques par le mélange chromique en effectuant leur oxydation en présence d'un excès connu de réactif oxydant dont on détermine ensuite rigoureusement la quantité réduite.

Ce dosage du bichromate résiduel après oxydation de la matière organique a été signalé par quelques chimistes.

HEHNER (2) et MARTIN, puis FRANÇOIS et BOISMENU (3), dans les méthodes qu'ils décrivent pour le dosage de la

---

(1) Béhal et François. — *Journ. de Pharm. et Chim.*, 6<sup>ie</sup> 6, T. V p. 417, 1897.

(2) O. Hehner. — *The analyst.*, t. XXII, p. 44, 1887.

(3) François et Boismenu. — *Journ. de Pharm. et Chim.*, 7<sup>ie</sup> 7, t. XI, p. 49, 1915.

glycérine, emploient dans ce but une solution titrée de sulfate ferreux ammoniacal.

J'ajouterai que cette méthode d'appréciation de l'excès de bichromate a été adoptée par le COMITÉ INTERNATIONAL D'UNIFICATION DES MÉTHODES DE DOSAGE DE LA GLYCÉRINE (1).

Enfin, SCHEIBE (2) détermine de la même manière la quantité de bichromate nécessaire au dosage par oxydation de l'acide citrique.

PAESSLER (3), dans sa méthode de dosage de l'acide lactique, titre l'excès de bichromate par addition d'une solution iodurée et mesure de l'iode mis en liberté :

« L'auteur dissout 0 gr. 40 d'acide lactique ou une  
« quantité correspondante de lactate dans un peu d'eau et  
« y ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> au 1/10, puis 25 cm<sup>3</sup> de solu-  
« tion de bichromate de potassium N/2. Il chauffe à  
« l'ébullition pendant une heure et, après refroidisse-  
« ment, verse dans le liquide 10 cm<sup>3</sup> d'une solution  
« d'iodure de potassium à 10 %. Finalement, l'iode mis  
« en liberté est titré par une solution N/10 d'hyposulfite  
« de soude ; la quantité d'iode libéré correspondant exac-  
« tement à l'excès de bichromate. »

---

(1) *Répert. Chim. analyt*, p 272, 1911.

(2) Scheibe. — *Landw. Versuchstationen*, t. XXXIV, p 153, 1887.

(3) J. M Paessler. — *Mercks' Reports*, p 302, 1909.

---

## DEUXIÈME PARTIE

---

### CHAPITRE IV

#### Oxydation régulière des matières organiques.

En jetant un coup d'œil d'ensemble sur les méthodes basées sur la mesure de l'oxygène consommé pour le dosage par oxydation des matières organiques, on constate que les auteurs ne sont pas toujours d'accord sur le facteur servant à établir les résultats.

Lorsque l'oxydation est totale, facile à réaliser, ils admettent toujours le chiffre théorique d'oxygène nécessaire à celle-ci et, par suite, la quantité de substance oxydante correspondante.

L'oxydation par le permanganate, de l'acide oxalique, de l'acide formique en milieu acide, du phénol en milieu alcalin se faisant très facilement et aboutissant à la transformation intégrale du carbone et de l'hydrogène de ces substances en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , il n'y a pas de discussion sur la quantité de permanganate nécessaire.

Le désaccord apparaît entre les chimistes lorsque l'oxydation peut subir des fluctuations tant dans la nature des produits formés que dans leur quantité, en un mot : lorsqu'elle n'est pas régulière.

D'après DENIGÈS (1), l'oxydation de certaines substances

---

(1) Denigès. — Ouvrage cité, p 617.

comme l'acide urique, les tanins, les matières albuminoïdes, qui ne peut pas être représentée par une équation bien définie, nécessite une quantité de solution permanganique proportionnelle au poids de la substance à oxyder en remarquant toutefois que celle-ci doit être réalisée dans les mêmes conditions d'acidité, de dilution et de température. Un premier essai effectué sur le corps pur permettra d'obtenir un facteur expérimental qui pourra ensuite être utilisé lorsqu'il s'agira de déterminer sa proportion dans un liquide donné.

Le dosage des sucres réducteurs par la méthode cuprométrique doit être toujours effectué dans des conditions précises de dilution et de temps, le facteur à employer pour le calcul de correspondance des sels cuivriques avec les sucres réducteurs étant de plus une détermination personnelle.

Quelquefois même, connaissant les produits d'oxydation d'une substance organique et, par suite, la quantité théorique d'oxygène nécessaire à cette transformation, les auteurs donnent des facteurs de dosage différents.

C'est ainsi que, pour le dosage par oxydation de la glycérine par le bichromate de potasse en solution sulfurique, 1 gramme de bichromate de potasse correspond à :

0 gr. 1341 de glycérine d'après HEHNER, FRANÇOIS et BOISMENU ;

0 gr. 1041 d'après BORDAS et RACZKOWSKI ;

0 gr. 1315 d'après NICLOUX.

Pour l'oxydation de l'alcool par les mêmes produits, 1 gramme de bichromate de potasse correspond à :

0 cm<sup>3</sup> 263 d'alcool absolu d'après NICLOUX ;

0 cm<sup>3</sup> 238 — BORDAS et RACZKOWSKI ;

0 cm<sup>3</sup> 294 — BÉHAL et FRANÇOIS.

Une méthode d'analyse quantitative basée sur l'oxydation des substances organiques ne peut évidemment donner des chiffres exacts qu'autant qu'elle se traduit par des résultats constants dans la nature et la quantité des produits d'oxydation. Autrement dit, elle ne peut convenir que dans les cas d'oxydation régulière.

Dès lors, les problèmes à résoudre doivent consister :

1° A étudier les conditions théoriques d'une oxydation régulière ;

2° A rechercher les meilleures conditions opératoires, lors de l'emploi du mélange chromique comme oxydant.

C'est ce qui fait l'objet des deux chapitres suivants.

### Conditions théoriques de l'oxydation régulière des substances organiques.

On peut considérer l'oxydation d'une substance organique comme étant régulière lorsque, dans les conditions où l'on opère, on obtient quantitativement des produits d'oxydation dont on a vérifié la nature.

La première opération à effectuer consiste à s'assurer de la nature des produits ayant pris naissance dans cette oxydation. Il faut ensuite vérifier si cette transformation est totale et peut être représentée par une équation chimique définie.

Pour arriver à ce résultat, il faut :

1° Isoler et doser en particulier chacun des produits d'oxydation ;

2° S'assurer que la quantité d'oxygène consommée dans l'opération est bien celle qui est nécessaire et suffisante pour l'obtention de ces produits.

Le dosage pondéral ou volumétrique de chacun des produits d'oxydation de la substance serait certainement le plus exact et le plus rationnel. Malheureusement, ainsi qu'on l'a vu, la détermination quantitative des produits d'oxydation obtenus par voie humide est d'une application longue et délicate et, en outre, ne permet pas de doser l'hydrogène et l'oxygène.

Le deuxième procédé m'a semblé d'un emploi plus rapide et plus simple, et par conséquent préférable, surtout lorsqu'il s'adresse à une substance organique chimiquement définie dont on veut contrôler la pureté.

Il consiste :

1° *A s'assurer qualitativement de la nature des produits d'oxydation ;*

2° *A constater que la quantité d'oxygène consommé dans l'oxydation d'un poids donné de substance organique est fixe, au bout d'un certain temps pouvant varier avec les différents corps ;*

3° *A vérifier que cette quantité d'oxygène correspond bien à celle qui est théoriquement nécessaire à l'établissement de l'équation représentant la formation des produits d'oxydation.*

### 1° Nature des produits d'oxydation des substances organiques obtenus par l'emploi du mélange chromique.

La nature des produits d'oxydation obtenus par le mélange chromique aux dépens des substances organiques varie beaucoup avec les conditions opératoires et aussi avec les corps sur lesquels porte l'essai.

Lorsque l'oxydation est incomplète, il peut arriver :

a) Qu'une partie de la substance reste inattaquée dans la liqueur oxydante (carbures gras à poids moléculaires élevés, par exemple), ou encore être volatile à la température de l'opération (alcools ou acides gras en  $C^5$ ,  $C^6$ , etc.);

b) Que la substance soit transformée en termes d'oxydation passagers particulièrement résistants à une oxydation ultérieure (cétones), en même temps qu'une partie de la molécule est transformée en  $CO^2$  et  $H^2O$ .

Je n'insisterai pas sur les produits d'oxydation de cette nature, les corps de cette catégorie s'oxydant trop irrégulièrement pour pouvoir être dosés par ce procédé.

Lorsque l'oxydation est complète, on peut constater que le nombre des produits d'oxydation est très restreint.

Les atomes de carbone sont d'une façon générale transformés en  $CO^2$ , les atomes d'hydrogène en  $H^2O$ , les atomes d'Az libérés à l'état gazeux ou passent à l'état d' $AzH^3$ , les métalloïdes donnent des anhydrides au maximum d'oxydation.

Je dois dire cependant par anticipation sur mon sujet que, dans les conditions où j'ai opéré, c'est-à-dire avec un mélange chromique contenant volumes égaux d' $SO^4H^2$  et d' $H^2O$ , 1/40 de bichromate de potasse, à la température

de l'ébullition, l'acide acétique qui se forme dans un grand nombre de cas est trop peu oxydable pour que l'on puisse le transformer totalement en  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$ .

Aussi, ai-je dû le considérer comme un terme ultime d'oxydation et le caractériser quand il se forme.

Le mode opératoire qui sera décrit par la suite comporte l'emploi d'un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux dans lequel on porte à l'ébullition la solution de substance organique dans le mélange chromique.

L'oxydation se faisant à l'air libre, on ne peut songer à recueillir ainsi les produits gazeux qui en résultent.

#### A) *Produits d'oxydation gazeux*

Pour recueillir ces produits, j'ai dû opérer ainsi :

Le ballon dans lequel doit se faire l'opération est un ballon de 250  $\text{cm}^3$  fermé hermétiquement par un bouchon de caoutchouc à deux trous donnant passage, le premier à un tube à entonnoir à robinet, le deuxième à un tube à dégagement se rendant sous la cuve à eau.

Un volume déterminé de solution hydro-sulfurique de bichromate de potasse placé dans le ballon est porté à l'ébullition jusqu'à ce que la vapeur d'eau s'échappe par le tube à entonnoir dont le robinet a été préalablement ouvert. Lorsque ce résultat est atteint, il faut fermer ce robinet et prolonger l'ébullition jusqu'à ce que le tube à dégagement soit lui aussi purgé d'air, ce dont on s'assure en recouvrant l'extrémité du tube à dégagement d'une cloche à robinet remplie d'eau.

A ce moment et sans interrompre l'ébullition, introduire par l'entonnoir à robinet la solution de substance à oxyder dans un mélange à parties égales d'eau et d'acide sulfurique. Peu à peu, suivant la vitesse d'écoulement de

cette solution dans le mélange chromique, les gaz résultant de l'oxydation de la substance se rendent dans l'éprouvette de la cuve à eau.

Pour les caractériser, il suffit de transporter celle-ci sur une cuve à mercure et d'opérer comme suit :

#### CARACTÉRISATION DU CO<sup>2</sup>.

Le gaz carbonique provenant de l'oxydation des atomes de carbone a été caractérisé ainsi :

Introduire par le robinet de l'éprouvette contenant les gaz une solution de potasse à 30 % en ayant soin de maintenir le niveau du mercure de la cuve au-dessous de celui de l'éprouvette pendant cette opération. L'absorption est rapide.

J'ai vérifié qu'elle était sensiblement complète (à quelques dixièmes de centimètres cubes près) pour un certain nombre de substances organiques à C, H et O de diverses séries :

Alcool méthylique, acide tartrique, phénol, acide salicylique.

#### CARACTÉRISATION DE L'Az.

J'ai voulu caractériser ce gaz dans les molécules de substances organiques azotées signalées par KRÜGER comme susceptibles de perdre leur azote en nature sous l'influence d'un milieu oxydant riche en SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, lorsque la quantité d'O consommé correspondait à cette mise en liberté.

Dans ce cas, après addition de lessive de potasse au mélange gazeux provenant de l'oxydation de ces molécules azotées, il reste un volume de gaz non absorbable ayant les caractères de l'azote.

#### RECHERCHE DU CO.

L'oxyde de carbone peut-il se dégager en nature dans cette oxydation ? Il semble *à priori* qu'en présence d'un milieu aussi oxydant que le mélange chromique, la production d'oxyde de carbone soit impossible. En réalité, les substances qui, comme l'acide oxalique par exemple, donnent, à chaud, un dégagement de CO sous l'influence de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  seul n'en ont pas donné lors de leur traitement par le mélange chromique-sulfurique.

J'ai vérifié ce fait en introduisant dans les gaz non absorbables par la potasse une solution récente de chlorure cuivreux ammoniacal, ce qui n'a jamais provoqué de diminution du volume gazeux.

#### RECHERCHE DE L'O.

Afin de m'assurer de l'absence d'oxygène dans les produits gazeux d'oxydation des substances organiques, j'ai, à plusieurs reprises, introduit dans l'éprouvette, lorsque l'absorption par la lessive de potasse n'était pas tout à fait complète, une solution alcaline de pyrogallol.

La diminution du volume gazeux était insignifiante. Il est probable que la petite quantité de gaz non absorbé dans les essais est constituée par de l'air n'ayant pas été complètement chassé de l'appareil par l'ébullition.

Pour caractériser les autres produits d'oxydation, volatils ou stables, on peut employer le mode opératoire habituel, c'est-à-dire oxyder la substance organique dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, à l'air libre.

### B) *Produits volatils*

#### CARACTÉRISATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

Dans les cas où il y a formation d'acide acétique, sa caractérisation est facile.

Après quelques instants d'ébullition du mélange chromique avec la substance organique, on incline le réfrigérant à reflux de façon à distiller le cinquième environ du liquide.

Après neutralisation par le carbonate de potasse, le filtrat donne les réactions des acétates (acétate ferrique, éther acétique, oxyde de Cacodyle, par calcination avec  $\text{As}_2\text{O}_3$ ).

#### CARACTÉRISATION DE L' $\text{AzH}_3$ .

Pour caractériser l'ammoniaque provenant de l'hydrogénation des atomes d'azote dans les substances organiques possédant des fonctions aminées, j'ai ajouté, après refroidissement de la liqueur, du carbonate de soude jusqu'à alcalinité franche (il y a dans ce cas précipitation de sesqui-oxyde de chrome). Par distillation on peut recueillir l' $\text{AzH}_3$ , facile à caractériser par ses réactions habituelles.

### C) *Produits stables*

#### CARACTÉRISATION DE $\text{As}_2\text{O}_5$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

La formation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et de  $\text{As}_2\text{O}_5$  dans les molécules organiques phosphorées ou arsenicales est facile à mettre en évidence. Après addition à la liqueur refroidie d'azotate de sodium, on ajoute un grand excès de réactif molybdique, puis on porte le tout au bain-marie. Le précipité

de phospho ou d'arsénio-molybdate d'ammoniaque est rapidement obtenu.

La formation de  $\text{Sb}^2\text{O}^5$  est moins facile à démontrer. C'est par analogie avec les précédents que j'ai conclu à la formation de ce corps lorsque la quantité d'oxygène consommé correspondait bien à cette hypothèse.

#### CARACTÉRISATION DE $\text{SO}^3$ .

Dans les molécules organiques sulfurées oxydées par l'acide chromique en solution aqueuse ou acétique, il y a formation de  $\text{SO}^3$  qui peut être caractérisé à l'état de  $\text{SO}^4\text{Ba}$ .

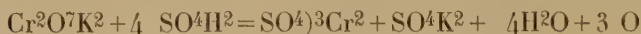
Il est évident que cette formation doit avoir lieu également dans un mélange chromique sulfurique dont le pouvoir oxydant, comme on le verra plus loin, est supérieur. D'ailleurs, les chiffres trouvés pour l'oxygène consommé dans ce cas correspondent bien à cette interprétation.

#### MÉTAUX.

Après oxydation des composés organo-métalliques, j'ai toujours retrouvé le métal à l'état de sulfate dont la base était au maximum d'oxydation.

## 2° Evaluation de la quantité d'oxygène consommé.

L'oxydation des sels ferreux par le mélange chromique, la formation d'H<sup>2</sup>O dans le dosage de la poudre de zinc, les essais préliminaires cités au début de ce travail, font voir que la mise en liberté d'oxygène, aux dépens du bichromate de potasse, a lieu d'après l'équation déjà citée :



Sans préjuger du mode de fixation de l'oxygène libéré sur les atomes de la molécule organique, il est facile de constater que : la réduction d'une molécule-gramme de bichromate de potasse correspondant à la mise en liberté de 3 atomes d'oxygène,

1 atome d'O correspond à la réduction de  $\frac{294}{3} = 98$  gr.  
de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup>.

Il faut bien admettre, lorsqu'on ne constate pas la présence d'oxygène libre parmi les produits d'oxydation, que celui-ci a été utilisé par la matière organique lors de son oxydation.

Cette quantité d'oxygène consommé dans l'opération peut être facilement calculée d'après le poids de bichromate réduit pendant l'oxydation.

Ce poids est donné par la différence entre la quantité de bichromate introduit dans l'essai et la quantité de bichromate qui reste après l'oxydation et qu'il est facile de déterminer.

### *Détermination des quantités de bichromate de K.*

Afin d'éviter une pesée de bichromate de potassium pour chacun des essais, je me suis servi d'une solution

aqueuse de ce sel à 49 grammes par litre : elle est susceptible de fournir  $1/2$  atome, soit 8 grammes, d'oxygène.

C'est cette solution qui est généralement employée sous le nom de *solution normale de bichromate de potasse*.

Le poids de bichromate introduit dans l'essai se déduit immédiatement du volume de solution normale employée.

Après avoir mis au contact de la substance organique et de l'acide sulfurique N cm<sup>3</sup> de solution normale bichromatée, il suffit, lorsque l'oxydation est terminée, de doser l'excès de bichromate non réduit dans la liqueur refroidie et diluée.

Dans ce but, je me suis toujours servi d'une solution titrée de sulfate ferreux ammoniacal.

Cette solution est obtenue en dissolvant 39 gr. 20 de sulfate ferreux ammoniacal dans un litre d'eau distillée bouillie, refroidie à l'abri de l'air, préalablement additionné de 40 cm<sup>3</sup> d'SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> pur. Elle est désignée sous le nom de *solution ferreuse décinormale*.

Cette solution, dont il est nécessaire de vérifier le titre, doit correspondre, volume à volume, avec la *solution décinormale de bichromate de K* à 4 gr. 90 par litre.

L'excès de bichromate de K est déterminé, à la température ordinaire, par addition au liquide de solution ferreuse décinormale. Afin de bien saisir le terme de la réaction, deux moyens peuvent être employés :

1° On peut verser la solution ferreuse N/10, centimètre cube par centimètre cube, jusqu'à coloration vert légèrement jaunâtre du mélange (un excès de bichromate un peu notable laisse voir par transparence des reflets rougeâtres très nets). Lorsque la teinte du mélange approche du vert-bleu, il faut verser la solution ferreuse par dixièmes de centimètres cubes seulement, et, à partir de

ce moment, porter, après chaque addition, une goutte du mélange au contact d'une solution de ferricyanure de K à 1/100, disposée en gouttelettes sur une soucoupe de porcelaine.

Un très faible excès de sel ferreux se traduit par une coloration bleue intense au contact du ferricyanure.

Soit N' le nombre de centimètres cubes de solution ferreuse employés ;

2° On peut verser d'un seul coup un excès mesuré de solution ferreuse N/10 (ce dont on s'assure par essais à la touche). Soit N<sub>1</sub> le nombre de centimètres cubes ainsi employés. Cet excès de sel ferreux est alors titré par addition progressive de solution N/10 de bichromate jusqu'à cessation de coloration bleue au contact du ferricyanure. Soit N<sub>2</sub>, le nombre de centimètres cubes de cette solution N/10.

Le chiffre N' correspond à N<sub>1</sub>—N<sub>2</sub>.

La formule  $N \frac{N'}{10}$  représente le nombre de centimètres cubes de solution N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> utilisé ;

Le produit  $N \frac{N'}{10}$  par 0,049 donne, en grammes, le poids P de bichromate réduit ;

Le produit de ce poids P par 0,1632 correspond au poids, en grammes, d'oxygène consommé dans l'opération (1).

Cette quantité d'oxygène consommée étant connue, il

---

(1) Le facteur 0,1632 est facile à établir : 1 molécule de bichromate de K, soit 294, pouvant libérer 48 grammes d'oxygène, 1 gramme de ce produit correspond à  $\frac{48}{294} = 0,1632$ .

convient de rechercher si elle est influencée ou non par la durée de l'opération.

Le temps nécessaire à l'oxydation complète des diverses substances organiques variant de l'une à l'autre, il sera nécessaire de faire une recherche semblable pour chacune d'elles.

A cet effet, il convient d'instituer une série d'essais de durée double, triple, etc... de celle d'une première expérience avec les mêmes proportions de substance organique et de mélange chromique. Au bout d'un certain temps, on peut reconnaître que la quantité d'oxygène consommé pour l'oxydation de la substance organique devient constante.

Pour les substances facilement oxydables, ce maximum est rapidement atteint, parfois même instantanément.

Lorsque l'on n'obtient pas des chiffres constants dans la consommation d'oxygène, la transformation de la substance étant progressive et lente, on ne peut plus considérer le produit essayé comme subissant une oxydation régulière susceptible de servir de base à son dosage.

### 3° Correspondance de la quantité d'oxygène consommé et de la quantité d'oxygène nécessaire à la formation des produits d'oxydation.

Il ne suffit pas, pour affirmer que l'oxydation est régulière, d'en avoir caractérisé qualitativement les produits et de s'être assuré que la quantité d'oxygène absorbé pour celle-ci est constante.

Il faut encore vérifier que la proportion d'oxygène consommé correspond bien à celle qui est strictement nécessaire à l'établissement de l'équation chimique représentant le phénomène.

A ce propos, il est essentiel de remarquer que l'oxydation des différents atomes d'une molécule organique oxygénée nécessite une quantité d'oxygène supérieure à celle que lui fournit en réalité le mélange chromique. Les essais cités dans l'introduction de ce travail l'ont déjà montré et tous ceux qui suivent le font voir.

Pour expliquer ce fait, il faut admettre : *qu'il y a toujours utilisation complète de l'oxygène appartenant à la substance organique elle-même.*

Ce n'est qu'après cette utilisation intégrale que les atomes à oxyder font appel à l'oxygène du mélange chromique. L'oxydation d'une substance organique par ce moyen peut être représentée en deux phases :

1° *Utilisation de l'O moléculaire ;*

2° *Utilisation de l'O emprunté au mélange chromique.*

A l'appui de cette affirmation, je donnerai quelques exemples typiques :

L'oxydation quantitative de l'alcool méthylique  $\text{CH}_4\text{O}$ , qui, dans les conditions de l'expérience, se traduit par

une mise en liberté de  $\text{CO}^2$  et d' $\text{H}^2\text{O}$ , permet de voir que la quantité d'O emprunté au mélange chromique (quantité correspondant au poids de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ -réduit) pour l'oxydation de sa molécule est de 3 atomes d'O, tandis qu'elle serait de 4 atomes d'O :

2 pour la transformation du C en  $\text{CO}^2$  ;

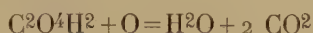
2 pour la transformation des 4 H en 2  $\text{H}^2\text{O}$ ,

s'il n'y avait pas utilisation de l'O moléculaire.

Celui-ci étant utilisé, la réaction peut s'écrire :

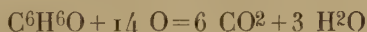


L'oxydation de l'acide oxalique  $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$  exigerait 5 atomes d'O, s'il n'y avait pas utilisation de l'O de sa molécule alors qu'on peut contrôler expérimentalement qu'un seul doit être emprunté au mélange chromique, ce que permet de comprendre l'équation :

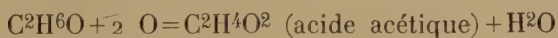


Cette utilisation de l'O moléculaire est générale, quelle que soit la fonction à laquelle il appartienne, et quels que soient aussi les produits d'oxydation.

Le phénol  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}$  emprunte au mélange chromique 14 atomes d'O par molécule, comme l'indique l'équation suivante :



L'alcool éthylique  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$  emprunte au mélange chromique 2 atomes d'O par molécule pour se transformer en acide acétique et eau :



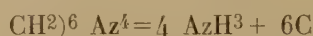
Lorsqu'il y a production d'ammoniaque, il convient de remarquer que :

a) *L'hydrogénation de l'azote se fait toujours partiellement ou totalement aux dépens des atomes d'H de la molécule.*

Lorsque celle-ci en contient assez, le phénomène est simple :

L'oxydation de l'hexaméthylène-tétramine se fait ainsi en deux phases :

a) Hydrogénation des atomes d'Az :

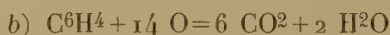
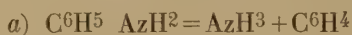


b) Oxydation du reste de la molécule :



par emprunt de 12 atomes d'O au mélange chromique.

Il en est de même pour l'aniline par exemple :



qui emprunte pour cette transformation 14 atomes d'O au mélange chromique.

b) *Lorsque la molécule ne contient pas suffisamment d'atomes d'H, elle emprunte au liquide oxydant une quantité d'eau proportionnelle à ses besoins en H pour l'hydrogénation de ses atomes d'Az.*

La quantité d'eau ainsi empruntée au mélange chromique cède son hydrogène aux atomes d'azote de la molécule, l'oxygène libéré de ce fait s'ajoutant à celui qu'elle contient déjà.

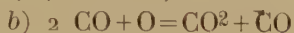
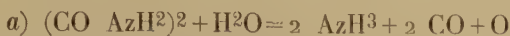
Théoriquement, la réaction peut alors être considérée comme se passant en trois phases :

a) *Hydrogénation des atomes d'azote aux dépens de l'hydrogène de la molécule et de l'eau empruntée au mélange chromique ;*

b) *Utilisation de l'O moléculaire et de l'O de l'eau empruntée ;*

c) *Utilisation de l'O emprunté au mélange chromique.*

L'oxydation de l'oxamide rend bien compte du phénomène :



Comme on le voit, un seul atome d'O est emprunté au mélange chromique par réduction du bichromate.

Cette explication du phénomène permet de comprendre que l'urée, dans ces conditions, ne réduise pas le bichromate de K :



Ici, la quantité d'O provenant de la fixation d'une molécule d'eau est suffisante pour l'oxydation de sa molécule.

— Après avoir ainsi caractérisé les produits d'oxydation d'une molécule organique, s'être assuré que dans des conditions déterminées la quantité d'oxygène consommé dans l'opération est fixe et correspond exactement à l'établissement de l'équation représentant cette transformation, on peut admettre que l'oxydation est régulière.

Comme la résistance à l'oxydation ne varie pas dans de très larges limites pour un certain nombre de substances, on peut rechercher quelle composition doit avoir le mélange chromique pour être d'un emploi aussi général que possible.

Au début de ces recherches, j'ai tout d'abord remarqué, en effet, que la façon dont se faisait l'oxydation d'une même substance organique variait avec les conditions d'acidité, de température et de durée de l'expérience.

C'est afin de préciser l'influence de chacun de ces facteurs pour en tirer parti en vue d'un mode opératoire convenable que j'ai fait les essais suivants.

## CHAPITRE V

### **Conditions opératoires de l'oxydation par le mélange chromique. Influence des différents facteurs sur celle-ci.**

#### **1° Acidité du mélange chromique.**

##### **a) Solution aqueuse de bichromate de K.**

La solution aqueuse de bichromate de K, même concentrée, n'a pas de pouvoir oxydant : au contact du saccharose, même à l'ébullition, on n'observe ni transformation du produit, ni réduction du bichromate. Il en est de même pour des substances organiques facilement oxydables : alcool, formol, etc...

##### **b) Solution aqueuse d'acide chromique.**

La solution aqueuse d'acide chromique a un pouvoir oxydant assez faible.

La solution à 25 % mise en présence du saccharose provoque une élévation notable de température sans dégagement gazeux appréciable.

Ce même mélange, porté à la température du bain-marie bouillant, dégage du  $\text{CO}^2$  et donne naissance à des produits d'oxydation divers.

En maintenant cette température pendant cinq minutes, la proportion d'acide chromique réduit correspond à moins de 25 % de celle qu'exigerait l'oxydation totale du saccharose mis en œuvre.

Après vingt minutes, cette proportion ne dépasse pas 70 %.

La solution aqueuse à 50 %, mise en contact avec le saccharose, s'échauffe fortement et un dégagement abondant de  $\text{CO}_2$  se produit.

En maintenant ce mélange à la température du bain-marie bouillant pendant cinq minutes, la quantité d'acide chromique réduit correspond à 70 % de l'oxydation totale du saccharose, tandis que cette proportion s'élève à 85 % si on prolonge l'opération pendant vingt minutes.

Des substances moins oxydables, comme les acides aromatiques par exemple, ne sont nullement oxydés dans ces conditions.

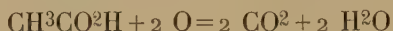
En résumé, l'emploi d'une solution aqueuse d'acide chromique, même concentrée, ne peut donner qu'une oxydation insuffisante.

### c) Solution acétique d'acide chromique.

L'acide acétique cristallisable, additionné d'acide chromique, fournit une solution pouvant renfermer une forte proportion de cet oxydant. Dès que ce mélange est préparé, il donne naissance à un dégagement gazeux apparent, même à la température ordinaire.

Du reste, en le chauffant légèrement, il y a mise en liberté de gaz carbonique et réduction correspondante d'une certaine quantité d'acide chromique, phénomènes qui indiquent qu'une certaine proportion d'acide acétique est complètement oxydée.

La réaction est représentée par l'équation suivante :



En portant à la température de l'ébullition pendant dix minutes 20 cm<sup>3</sup> d'une solution à 2,50 % de CrO<sup>3</sup> dans l'acide acétique cristallisable, j'ai constaté une réduction correspondant à 0 gr. 073 de CrO<sup>3</sup>, c'est-à-dire à 4 cm<sup>3</sup> 4 de solution N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup>, soit à 0 gr. 65 de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> par molécule gramme d'acide acétique.

En diluant l'acide acétique, la proportion de cet acide qui est oxydée est moindre.

10 cm<sup>3</sup> de solution N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> et 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable ont été portés à l'ébullition pendant dix minutes.

Au bout de ce temps, j'ai constaté que l'oxydation de l'acide acétique correspondait à une réduction de 1 cm<sup>3</sup> 25 de solution N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup>, soit à 0 gr. 18 de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> par molécule-gramme d'acide acétique.

Dès lors, cette action oxydante de l'acide chromique sur l'acide acétique, quoique faible, s'oppose donc à l'emploi de ce dernier corps en vue de renforcer le pouvoir oxydant du mélange chromique.

Du reste, cette action adjuvante de l'acide acétique, ainsi qu'en témoignent les résultats suivants, ne permet pas même d'obtenir l'oxydation totale d'une substance facilement oxydable comme le saccharose.

En portant dix minutes à l'ébullition une solution de saccharose et de bichromate de potasse contenant :

33 % d'acide acétique, l'oxydation atteint 15 % de l'oxydation théorique totale ;

50 % d'acide acétique, l'oxydation atteint 33 % de l'oxydation théorique totale ;

80 % d'acide acétique, l'oxydation atteint 65 % de l'oxydation théorique totale ;

92 % d'acide acétique, l'oxydation atteint 94 % de l'oxydation théorique totale.

Comme on le verra plus tard, cette action adjuvante de l'acide acétique est considérablement plus faible que celle de l'acide sulfurique employé à dose égale.

#### d) Solution chlorhydrique d'acide chromique.

Il ne saurait être question de déduire la quantité de substance organique du poids de bichromate réduit quand cette oxydation se fait en milieu chlorhydrique.

Le bichromate est en effet décomposé par l'acide chlorhydrique à chaud, comme l'indique l'équation suivante :

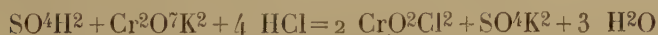


De plus, le chlore mis en liberté dans cette réaction et non entièrement éliminé de la liqueur, après refroidissement et dilution, peut oxyder la solution ferreuse titrée et fausser ainsi le dosage de l'excès de bichromate.

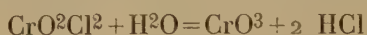
Cette réduction du bichromate n'est d'ailleurs pas régulière, les produits de décomposition de l'acide chlorhydrique ou des chlorures étant différents suivant les conditions dans lesquelles on opère.

En présence d'acide chlorhydrique seul, la réaction se passe comme il est dit ci-dessus.

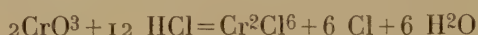
Si l'on opère en milieu sulfurique concentré, il y a formation de chlorure de chromyle :



En présence d'acide dilué, il y a décomposition plus ou moins complète de ce chlorure de chromyle par l'eau :



Ces produits sont à leur tour susceptibles de réagir l'un sur l'autre pour donner du chlore et de l'eau :



Aussi, dans ce cas, constate-t-on la production en proportions variables de chlorure de chromyle, de chlore et d'acide chlorhydrique, comme l'a fait remarquer W. ROBERTSON (1).

La présence du chlore dans les matières organiques soit à l'état de combinaison, soit à l'état d'impureté comme il arrive fréquemment avec des produits insuffisamment purifiés, s'oppose donc au dosage de ces substances par cette méthode. (L'odeur du chlore mis en liberté prévient l'opérateur de sa présence dans l'essai.)

De nombreux essais ayant porté sur des matières organiques contenant du brome ou de l'iode m'ont permis de constater qu'il y avait également dans ce cas mise en liberté de ces métalloïdes.

La quantité de bichromate réduit est alors variable, ce qui rend impossible l'emploi de cette méthode vis-à-vis de ces substances.

### e) Solution sulfurique d'acide chromique.

Le pouvoir oxydant du mélange chromique varie dans de très larges limites avec sa teneur en acide sulfurique.

---

(1) W. Robertson — *Chem. and Drugg*, 29 mai 1915, p 44.

*α) Solution aqueuse d'acide chromique  
contenant de faibles proportions d'acide sulfurique*

Lorsque cette proportion atteint 5 %, il est facile de constater que l'oxydation du saccharose, après 2 heures de contact à la température du bain-marie bouillant, ne dépasse pas 80 %.

Avec un mélange contenant moins de 10 % de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , certaines substances organiques donnent des produits d'oxydation dont la combustion complète semble impossible, même à l'ébullition, et quelle que soit la durée de l'oxydation.

L'acide citrique donne ainsi de l'acétone ; les phénols et les amines des composés quinoniques assez résistants à une oxydation ultérieure.

Le pouvoir oxydant d'un mélange chromique contenant moins de 25 % d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  est encore trop faible pour permettre l'oxydation de certaines substances organiques, même à l'ébullition. L'acide benzoïque, l'acide phtalique, l'acide malonique sont dans ce cas.

Des observations précédentes, il faut conclure que l'emploi d'un mélange chromique contenant peu d'acide sulfurique peut donc donner lieu à de graves mécomptes, en analyse quantitative, l'oxydation ainsi réalisée étant en général incomplète.

*β) Solution d'acide chromique dans  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré*

Le mélange chromique obtenu en dissolvant l'acide chromique ou le bichromate de potasse dans l'acide sulfurique concentré possède un pouvoir oxydant considérable.

On a pu en juger par l'emploi qui en a été fait en analyse quantitative pour le dosage du carbone des matières

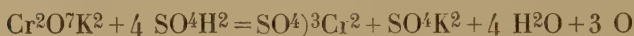
organiques par MESSINGER, pour le dosage de l'azote par KRÜGER, etc...

Ce mélange a été recommandé aussi pour la destruction des matières organiques en toxicologie, lorsqu'on se propose de rechercher des poisons métalliques ou métalloïdiques.

D'une façon générale, on peut dire que ce mélange possède un pouvoir oxydant maximum et qu'il donne d'excellents résultats quand on dose directement les produits d'oxydation formés.

La question qui reste à élucider est dès lors de savoir si son emploi est indiqué dans le titrage des matières organiques par voie indirecte, par mesure de la quantité d'oxygène consommé.

En l'absence de matières organiques, ce mélange fournit un dégagement d'oxygène libre à la température de 185° :



Mais on peut remarquer que lorsque la réaction est commencée, elle se continue, quoique atténuée, pendant le refroidissement du mélange.

C'est ainsi qu'à 100-110°, le dégagement gazeux est encore visible.

En présence de matières organiques, plusieurs cas peuvent se présenter :

1° LA SUBSTANCE EST FACILEMENT OXYDABLE. — Dans ce cas, à une température voisine de 100°, il y a combustion totale de la molécule et oxydation régulière sans mise en liberté spontanée d'oxygène aux dépens du mélange chromique ;

2° LA SUBSTANCE EST SUSCEPTIBLE DE SE CARBONISER AU CONTACT DE L'ACIDE SULFURIQUE. — Dans ce cas rentrent,

par exemple, les sucres et, d'une façon générale, les hydrates de carbone sur lesquels  $\text{SO}^4\text{H}^2$  agit comme deshydratant en laissant un résidu de carbone qui flotte à la surface de la liqueur et échappe par suite en partie à sa transformation en  $\text{CO}^2$ .

A la température où l'on opère, il réagit sur  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et donne du gaz sulfureux dont une partie est volatilisée, l'autre réagissant sur le bichromate pour le réduire en sel de chrome.

Dès lors, la quantité de bichromate réduit ne correspond plus à la mise en liberté d'oxygène théoriquement nécessaire à l'oxydation complète et régulière de la substance essayée ;

3° AVEC DES SUBSTANCES PLUS RÉFRACTAIRES, il faut élever fortement la température pour obtenir l'oxydation totale.

C'est ainsi que pour l'acide acétique dont l'attaque par ce mélange est déjà notable à  $100^\circ$ , il faut atteindre  $160^\circ$  environ pour obtenir une oxydation plus marquée. Il est possible alors de constater que la chaleur dégagée par cette réaction est telle qu'en cessant de chauffer le mélange, la température de ce dernier continue à s'élever et peut atteindre et même dépasser  $185^\circ$ . Un vif dégagement gazeux se produit en même temps qu'il y a mise en liberté d'une certaine quantité d'oxygène qui n'est pas employée à l'oxydation de l'acide acétique.

Ces deux dernières réactions complexes s'opposent donc à l'emploi d'un mélange chromique trop riche en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour obtenir l'oxydation régulière des matières organiques. De plus, étant donnée la faible solubilité à froid de l'acide chromique dans l'acide sulfurique, il faudrait pour chaque essai faire une pesée de bichromate, ce qui

compliquerait singulièrement le procédé et créerait une nouvelle source d'erreurs.

*γ) Solution d'acide chromique dans un mélange d'eau et d'SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>*

Puisque l'oxydation des matières organiques est en général incomplète en présence d'une trop faible quantité d'acide sulfurique ou irrégulière avec cet acide seul, on peut se demander si elle peut être réalisée complètement et régulièrement par l'emploi d'un mélange en proportions convenables d'eau, d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

Afin de fixer la proportion utile d'SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> dans le mélange, j'ai fait les essais suivants :

La substance à oxyder étant le saccharose, j'en ai préparé une solution de concentration telle qu'elle soit oxydée par son volume de solution normale de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup>.

Le calcul prévoit que le saccharose C<sup>12</sup>H<sup>22</sup>O<sup>11</sup>, d'un poids moléculaire de 342, exige pour l'oxydation complète de sa molécule-gramme :

24 atomes d'O, soit 48 litres de solution N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup>.



(1 litre de solution N doit être théoriquement réduit

342  
par ——— = 7 gr. 125 de saccharose.)  
48

Ce poids de produit ayant été dissous dans un litre d'eau, je me suis assuré tout d'abord de l'exactitude du titre de cette solution (appelée désormais solution de saccharose N) par la méthode cuprométrique (procédé CAUSSE-BONNANS), après interversion.

Parallèlement, j'ai porté à l'ébullition, pendant cinq minutes, un mélange contenant :

- 10 cc. de solution N de saccharose ;
- 11 cc. de solution N de bichromate ;
- 20 cc. de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  concentré.

Comme il a fallu employer 10  $\text{cm}^3$  de solution ferreuse N/10 pour doser l'excès de bichromate, il en résulte que le nombre de centimètres cubes de solution N de bichromate employés à oxyder le saccharose de la prise d'essai est égal à 10.

Dans ce cas, le quantum de l'oxydation réalisée correspond exactement à la théorie et j'exprime le résultat en disant qu'elle est de 100/100.

S'il fallait employer 60 cc. de solution ferreuse N/10 pour réduire l'excès de bichromate après l'opération, je dirais que la quantité de solution de bichromate réduit par le saccharose étant de :

11 — 6, soit 5  $\text{cm}^3$  (au lieu de 10  $\text{cm}^3$ ), le quantum de l'oxydation est égal à 50 %.

## 1° Teneur en $\text{SO}^4\text{H}^2$

Pour juger de l'importance des variations de l'oxydation en fonction de la proportion d' $\text{SO}^4\text{H}^2$ , j'ai opéré ainsi :

Les proportions de saccharose et de bichromatè étant fixes, la température et la durée d'opération étant constantes, j'ai fait varier la proportion d'acide sulfurique dans le mélange suivant porté au bain-marie bouillant pendant cinq minutes :

10 cc. de solution N de saccharose ;  
 10 cc. de solution N de bichromate ;  
 $\text{H}^2\text{O}$  distillée Q.S.P. 100 cc. ;  
 $\text{SO}^4\text{H}^2$  à  $66^\circ$  B<sup>mé</sup> Q.V.

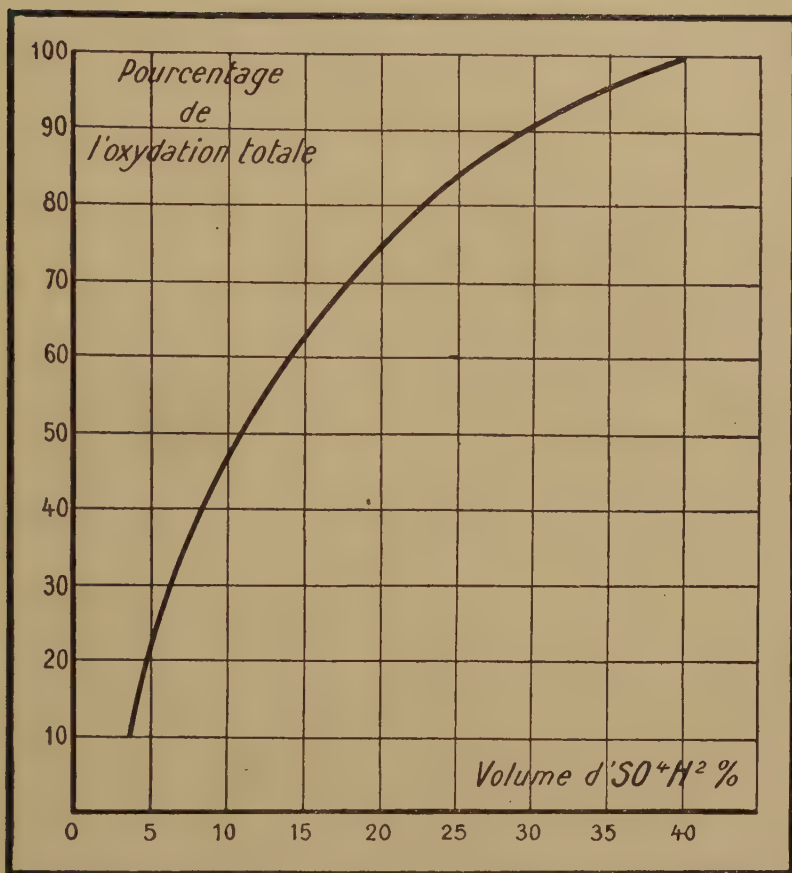
J'ai obtenu ainsi des résultats qui sont consignés dans le tableau ci-dessous :

| Avec | 3 cm <sup>3</sup> d' $\text{SO}^4\text{H}^2$ | (soit 3 % en volume) | l'oxydation atteint | 8 %   |
|------|----------------------------------------------|----------------------|---------------------|-------|
| —    | 5                                            | ( — 5 % — )          | —                   | 22 %  |
| —    | 10                                           | ( — 10 % — )         | —                   | 49 %  |
| —    | 20                                           | ( — 20 % — )         | —                   | 75 %  |
| —    | 30                                           | ( — 30 % — )         | —                   | 92 %  |
| —    | 32                                           | ( — 32 % — )         | —                   | 94 %  |
| —    | 35                                           | ( — 35 % — )         | —                   | 96 %  |
| —    | 40                                           | ( — 40 % — )         | —                   | 100 % |

Comme on pouvait le présumer, l'oxydation est d'autant plus avancée à température et durée d'opération constantes, que la proportion d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  est plus grande.

En portant les proportions d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  en abscisses et les pourcentages de l'oxydation en ordonnées, j'ai obtenu la courbe suivante qui représente les variations du quantum d'oxydation :

GRAPHIQUE



Il y a donc intérêt à augmenter, dans la mesure du possible, la proportion d' $\text{SO}_4\text{H}^2$  dans le mélange pour activer l'oxydation.

## 2° Influence de la température.

La proportion d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  n'est d'ailleurs pas le seul facteur susceptible de faire varier le pouvoir oxydant du mélange.

Si on ajoute au mélange de :

10  $\text{cm}^3$  de solution N de saccharose,

10  $\text{cm}^3$  de solution N de bichromate,

peu à peu et en refroidissant 20  $\text{cm}^3$  de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  concentré, on peut voir que la réduction, à en juger par le changement de teinte du liquide, est lente, quoique progressive, et s'accélère si on élève la température.

A l'ébullition, ou plus simplement même, au moment où on ajoute l'acide sulfurique (si on ne refroidit pas le mélange dont la température atteint alors 100°), on peut constater que la réaction est très vive.

En même temps que se produit un dégagement gazeux tumultueux le liquide prend une coloration jaune-verdâtre, indiquant une réduction de bichromate très avancée.

Afin de juger plus exactement l'influence de la température, j'ai fait les essais suivants :

Les proportions de saccharose, de bichromate de K, d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  étant fixes, la durée de l'opération restant la même, le mélange a été soumis à des températures différentes.

Dans ce but, le mélange suivant :

10  $\text{cm}^3$  de solution de saccharose N ;

10  $\text{cm}^3$  de solution bichromatée N ;

30  $\text{cm}^3$   $\text{SO}^4\text{H}^2$  à 66 B<sup>mé</sup> ;

$\text{H}^2\text{O}$  Q.S.P. 100  $\text{cm}^3$ ,

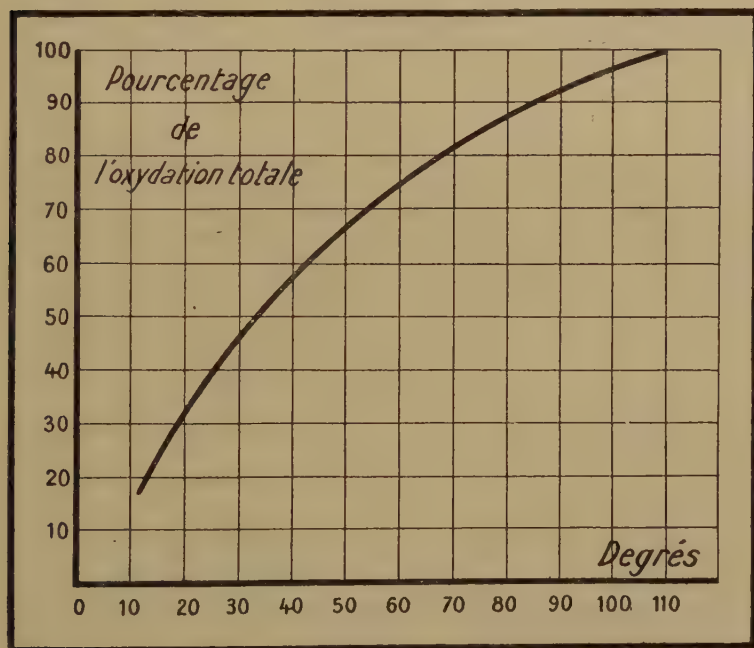
a été introduit dans un ballon, puis porté pendant cinq minutes à des températures variables :

J'ai ainsi obtenu les résultats qui sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

|   |       |                     |        |
|---|-------|---------------------|--------|
| A | 12°,  | l'oxydation atteint | 18 %   |
| A | 32°,  | —                   | 48,5 % |
| A | 35°,  | —                   | 52 %   |
| A | 40°,  | —                   | 57 %   |
| A | 50°,  | —                   | 65 %   |
| A | 68°,  | —                   | 78 %   |
| A | 100°, | —                   | 96 %   |
| A | 110°, | —                   | 100 %  |

De l'examen de ce tableau, il ressort que l'oxydation est d'autant plus avancée dans les mêmes conditions d'acidité, de concentration et de durée d'opération, que la température est plus élevée.

Le phénomène peut être représenté par la courbe suivante où les températures ont été portées en abscisses, les pourcentages de l'oxydation en ordonnées :



Il est à remarquer d'ailleurs que chacun de ces facteurs (concentration en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et température) ayant une influence propre sur l'oxydation d'une substance donnée, l'insuffisance de l'un peut être compensée par l'augmentation de la valeur de l'autre.

Les résultats précédents font voir, par exemple, que la proportion de saccharose oxydé est la même dans les cas suivants, où la durée de l'opération est constante, et qu'elle atteint :

50 % avec un mélange chromique à 10 % d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  à la température de  $100^\circ$ , comme avec un mélange à 30 % d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  à la température de  $35^\circ$  ;

100 % avec un mélange chromique à 40 % d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  à la température de  $100^\circ$ , comme avec un mélange à 30 % d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  à la température de  $110^\circ$ .

Mais l'emploi d'un mélange chromique contenant une forte proportion d'acide sulfurique à la température de l'ébullition permet-il d'obtenir l'oxydation rapide, totale et régulière de toutes les substances organiques ?

L'expérience permet de voir que tout en étant plus générale, l'oxydation complète de certaines substances organiques résistantes est encore difficile, même avec les mélanges les plus concentrés, à la température de l'ébullition.

### 3° Durée de l'oxydation.

On constate alors que leur oxydation est d'autant plus rapide que l'on emploie dans ce but un mélange chromique plus riche en  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Inversement, à concentration en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et à température fixes, on pouvait prévoir que l'oxydation des substances organiques serait d'autant plus avancée que l'on prolongerait davantage la durée de l'oxydation. Il est aisé de le vérifier pour une substance facile à oxyder comme le saccharose, mis en contact avec un mélange chromique contenant une proportion faible d' $\text{SO}^4\text{H}^2$ , en opérant à une température relativement peu élevée.

Dans ce but, le mélange suivant :

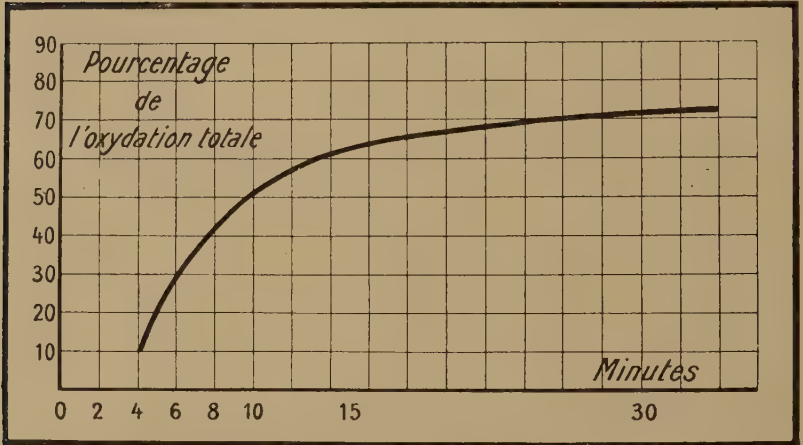
10  $\text{cm}^3$  de solution N de saccharose,  
10  $\text{cm}^3$  de solution N de bichromate,  
5  $\text{cm}^3$   $\text{SO}^4\text{H}^2$ ,  
75  $\text{cm}^3$   $\text{H}^2\text{O}$ ,

porté à la température du bain-marie bouillant, laisse voir que :

|       |            |                     |   |      |
|-------|------------|---------------------|---|------|
| Après | 4 minutes, | l'oxydation atteint |   | 10 % |
| —     | 5          | —                   | — | 22 % |
| —     | 6          | —                   | — | 32 % |
| —     | 8          | —                   | — | 43 % |
| —     | 10         | —                   | — | 52 % |
| —     | 15         | —                   | — | 62 % |
| —     | 30         | —                   | — | 71 % |
| —     | 1          | heure               | — | 75 % |
| —     | 2          | —                   | — | 80 % |

Comme on le voit, l'oxydation est d'autant plus avancée que la durée de l'opération est plus longue.

La courbe suivante rend compte du phénomène :



### Valeur à donner à ces facteurs.

En résumé, l'oxydation des substances organiques étant d'autant plus avancée que l'on augmente chacun des facteurs précités, il semble que pour fournir au mélange chromique un pouvoir oxydant maximum, et rendre son emploi aussi général que possible, on doive donner à chacun de ces facteurs une valeur maxima.

Telles sont les conclusions théoriques qui découlent de l'examen des résultats expérimentaux précédents.

Mais peut-on en pratique, dans le but d'obtenir l'oxydation complète et régulière du plus grand nombre possible de substances organiques (tout en se tenant dans des conditions opératoires permettant le contrôle de l'oxygène absorbé, donner des valeurs maxima à la teneur en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , à la température du mélange chromique et à la durée de l'essai ?

L'augmentation inconsidérée de ces facteurs peut créer des inconvénients de deux ordres, se traduisant :

1° *Par une irrégularité de la quantité de bichromate réduit* et, par suite, de la quantité d'oxygène considéré comme ayant été employé pour oxyder la matière organique ;

2° *Par une irrégularité dans la nature des produits d'oxydation.*

#### 1° *Irrégularité dans la quantité de bichromate réduit*

La mise en liberté d'oxygène aux dépens du bichromate de potasse en milieu sulfurique ayant lieu à  $185^\circ$ , il importe que cette température ne soit en aucun cas atteinte sous peine de fausser les résultats de l'opération. En effet, on compterait alors comme oxygène consommé par la

substance organique celui qui s'échapperait dans ces conditions.

Or, l'acide sulfurique pur, dit à 66° B<sup>mé</sup>, d'une densité voisine de 1,84, bouillant à 295°, on conçoit qu'il serait facile d'atteindre une température élevée, supérieure à 185°, si l'on chauffait sans précautions un mélange en renfermant une forte proportion.

Afin de ne pas dépasser cette température limite, on peut employer un mélange concentré en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  en surveillant constamment l'élévation de température.

Il m'a semblé préférable de préparer un mélange de concentration telle que sa température d'ébullition soit inférieure à celle à laquelle se produit le dégagement d'oxygène, soit 185°.

Dans ce but, j'ai vérifié les températures d'ébullition des mélanges chromiques de diverses concentrations en acide sulfurique :

Un mélange chromique contenant :

|      |           |                            |                      |        |      |
|------|-----------|----------------------------|----------------------|--------|------|
| 50 % | en volume | d' $\text{SO}^4\text{H}^2$ | à 66° B <sup>e</sup> | bout à | 139° |
| 54 % | —         | —                          | —                    | —      | 146° |
| 58 % | —         | —                          | —                    | —      | 153° |
| 61 % | —         | —                          | —                    | —      | 159° |
| 64 % | —         | —                          | —                    | —      | 165° |
| 66 % | —         | —                          | —                    | —      | 176° |
| 70 % | —         | —                          | —                    | —      | 182° |
| 72 % | —         | —                          | —                    | —      | 186° |

Il semble donc que l'on doive employer avec avantage, dans le cas de substances organiques particulièrement résistantes, le mélange chromique le plus riche des précédents en  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

En pratique, j'ai constaté que lorsque l'oxydation de ces substances par le mélange chromique à 50 % d' $\text{SO}^4\text{H}^2$

en volume ne pouvait être totale, même en prolongeant la durée de l'oxydation, elle ne le devenait pas non plus en élevant cette proportion à 70 %.

2° *Irrégularité dans la nature des produits d'oxydation*

Si la durée de l'opération, la température, la concentration en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  du mélange peuvent être augmentées jusqu'à cette limite sans inconvénients lorsque l'oxydation est totale et régulière, il est un cas déjà signalé pour lequel on doit autant que possible abaisser leur valeur.

L'oxydation d'un certain nombre de substances organiques par le mélange chromique donne en effet de l'acide acétique.

Or, celui-ci, déjà transformé partiellement en  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$  par une solution aqueuse concentrée d'acide chromique comme on l'a vu, l'est davantage encore en présence d'acide sulfurique. Suivant la règle générale, son oxydation est d'autant plus avancée que l'on augmente : la proportion en  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , la température du mélange ainsi que la durée de l'opération.

Si on veut, dans le calcul de la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation des substances lui donnant naissance, considérer cet acide comme produit définitif de transformation, il faut éviter autant que possible sa décomposition en  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$  et, dans ce but, adopter un mode opératoire spécial dans lequel les facteurs précédents auront la valeur la plus faible.

## Conditions opératoires générales de la méthode.

Quoique l'on ne puisse donc fixer un mode opératoire absolu pour réaliser l'oxydation régulière des substances organiques par le mélange chromique, j'ai adopté, pour les essais quantitatifs exposés dans ce travail, les conditions expérimentales suivantes :

*Dissolution.* — La substance organique est dissoute, suivant sa nature, soit dans la solution aqueuse de bichromate normale, soit dans l'acide sulfurique concentré à 66° B<sup>mé</sup> (1).

*Concentration.* — La liqueur ainsi obtenue est ensuite additionnée d'un égal volume de celui des deux liquides précédents qui n'a pas été utilisé pour la dissolution, de façon à obtenir finalement un mélange chromique contenant 50 % d'acide sulfurique en volume.

*Température.* — Il suffit alors de porter le mélange à l'ébullition en munissant le ballon qui le contient d'un réfrigérant à reflux. Celui-ci est destiné à maintenir en contact le liquide oxydant avec la substance elle-même ou ses produits transitoires d'oxydation (s'ils sont volatils) et aussi à s'opposer à l'évaporation de l'eau du mélange, ce

---

(1) La dissolution préalable de la substance organique permet en général une oxydation plus régulière, elle n'est d'ailleurs pas indispensable, comme on peut en juger avec des produits insolubles.

La quantité de solution à employer doit être calculée à l'avance et légèrement supérieure au chiffre donné par la théorie.

qui aurait pour résultat d'élever peu à peu la température. Quand l'oxydation est rapide et qu'il n'y a pas à craindre de perte de produits volatils, on peut opérer sans réfrigérant.

*Durée de l'opération.* — La durée de l'opération ne peut être fixée à l'avance ; elle est variable avec les différentes substances.

---

## CHAPITRE VI

### Résultats obtenus.

En oxydant les substances organiques par le mélange chromique dans les conditions qui viennent d'être indiquées, on constate qu'elles peuvent être rangées en quatre catégories différentes :

- 1° Substances complètement oxydables ;
- 2° Substances partiellement, mais régulièrement oxydables ;
- 3° Substances irrégulièrement oxydables ;
- 4° Substances non oxydables.

Un procédé de dosage basé sur la quantité d'O consommé ne peut donc convenir qu'aux substances des deux premières catégories.

Les premières subissent une *combustion totale*, leurs atomes de C et d'H passant intégralement à l'état de  $\text{CO}^2$  et d' $\text{H}^2\text{O}$ .

Parmi les secondes, j'étudierai celles qui donnent une quantité régulière d'acide acétique.

Les autres substances donnent au contact du mélange chromique des produits d'oxydation divers, en quantité variable, de sorte que l'on ne peut baser un procédé de dosage sur la quantité d'oxygène consommé par elles pendant l'opération.

Il faut noter que ces variations dans l'oxydation tien-

nent autant à la structure des matières organiques qu'à leurs fonctions. Aussi, une classification par séries et par fonctions, ordre habituellement suivi dans les ouvrages de chimie, ne serait rationnelle qu'en apparence.

C'est ce que permet de comprendre l'oxydation de divers produits ayant la même fonction, les alcools primaires par exemple :

L'alcool méthylique, la glycérine, sont rapidement oxydés et donnent  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$ , sans que l'on puisse saisir de termes passagers de transformation ;

L'alcool éthylique est oxydé en acide acétique, après formation d'aldéhyde éthylique ;

L'alcool amylique est oxydé en acide acétique,  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$ , après formation d'acide valérianique ;

L'alcool benzylique est oxydé en  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$ , après formation d'aldéhyde puis d'acide benzoïque.

C'est pourquoi j'ai classé les substances régulièrement oxydables suivant leurs produits définitifs d'oxydation en :

**A) substances complètement oxydées en  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$**

**B) Substances donnant de l'acide acétique.**

Dans chacun de ces groupes, l'oxydation peut être plus ou moins rapide, donnant des termes d'oxydation transitoires plus ou moins résistants, stables, volatils ou très volatils à la température de l'opération.

C'est en tenant compte de ces phénomènes que j'ai divisé le premier en sous-groupes, classant les substances essayées suivant le mode opératoire qui leur convient.

Afin de montrer comment a été calculée la quantité d'oxygène nécessaire à leur transformation, j'ai réuni les

corps donnant les mêmes produits d'oxydation dans des tableaux successifs.

Chacun de ces tableaux indique :

1° Le nom du produit ;

2° Sa formule brute ;

3° Son poids moléculaire ;

4° et 5° L'oxygène emprunté au mélange chromique (nombre d'atomes d'O et nombre de litres de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  correspondant) ;

6° Le poids de produit théoriquement nécessaire à la réduction de 1  $\text{cm}^3$  de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ . Il est donné par le quotient suivant :

Poids moléculaire en grammes

Nombre de centimètres cubes de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  théoriquement nécessaires à l'oxydation de la molécule-gramme ;

7° Le nombre de centimètres cubes de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  théoriquement réduits par 0 gr. 10 du produit.

Ce chiffre est donné par le quotient suivant :

Nombre de centimètres cubes de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  théoriquement nécessaires à l'oxydation de la molécule

Poids moléculaire en décigrammes

8° Le nombre de centimètres cubes de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  expérimentalement réduits par 0 gr. 10 du produit ;

9° Le poids de produit calculé, correspondant à une prise d'essai de 0 gr. 10. On l'obtient en multipliant le chiffre théoriquement nécessaire à la réduction de 1  $\text{cm}^3$  de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  par le nombre de centimètres cubes expérimentalement employés pour l'oxydation de la prise d'essai.

#### A. — Substances complètement oxydables.

Le plus grand nombre de substances organiques signalées appartient à la première catégorie.

a) Elles sont rapidement oxydables en leurs produits ultimes d'oxydation de telle sorte que l'opération peut se faire dans un ballon, en portant à l'ébullition pendant très peu de temps le produit essayé dissous dans le mélange chromique contenant 50 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$  en volume.

##### *Mode opératoire.*

Il est préférable de dissoudre, quand cela est possible, la substance à essayer dans le liquide oxydant. Dans ce but on la met en contact, dans un ballon de 250 cm<sup>3</sup>, soit avec la solution aqueuse de bichromate, soit avec l'acide sulfurique lorsqu'il n'y a pas à craindre sa décomposition par celui-ci. La quantité de substance à employer varie suivant ses besoins en oxygène, ce qu'aura indiqué précédemment le calcul théorique.

En principe, il convient de prendre un poids de produit tel qu'il soit capable de réduire de 15 à 18 cm<sup>3</sup> de solution N de  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  et 40 cm<sup>3</sup> de mélange chromique, contenant 20 cm<sup>3</sup> de cette solution et 20 cm<sup>3</sup> d' $\text{SO}_4\text{H}_2$  pur concentré à 66° B<sup>mé</sup>.

Pour la plupart des produits de cette catégorie, l'oxydation est si facile que l'élévation spontanée de température, provoquée par l'addition d' $\text{SO}_4\text{H}_2$  à la solution bichromatée de substance ou l'affusion inverse, suffit à la combustion presque complète de la matière organique. La température s'élève en effet aux environs de 100°-110° en même temps qu'il se produit un vif dégagement gazeux et que la coloration jaune-rougeâtre du mélange chromique passe à une teinte jaune-verdâtre.

Pour parfaire l'oxydation, il est prudent de porter pendant quelques instants le liquide à l'ébullition (deux minutes sont plus que suffisantes) ; si la mesure du volume d' $\text{SO}_4\text{H}^2$  n'a pas été faite très exactement ou que l'ébullition soit trop vive, il faudrait s'assurer que la température ne dépasse pas  $180^\circ$ .

Il suffit alors de doser le bichromate de K non réduit, en excès.

Dans ce but, on ajoute au liquide partiellement refroidi 100 à 150  $\text{cm}^3$  d'eau distillée : la solution diluée doit présenter une teinte jaune-verdâtre, à reflets rougeâtres par transparence. On y verse alors un léger excès, exactement mesuré, de solution N/10 de sulfate ferreux ammoniacal, jusqu'à l'apparition d'une teinte vert-bleu très franche. Une goutte du liquide portée au contact de gouttelettes de solution de ferricyanure de K à 1 % doit y déterminer la production d'une coloration bleue intense.

Soit  $n$  le nombre de centimètres cubes de solution N/10 de sulfate ferreux employé. Ce résultat étant atteint, il faut ajouter au contenu du ballon la solution N/10 de bichromate de K, centimètre cube par centimètre cube d'abord, puis par dixièmes de centimètre cube suivant la décoloration progressive des essais à la touche, jusqu'à cessation de coloration au contact du ferricyanure.

Soit  $n'$  le nombre de centimètres cubes de solution N/10 de bichromate ainsi ajoutés.

Le nombre de centimètres cubes de solution normale de bichromate employés pour l'oxydation est donné par la formule :

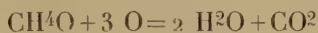
$$20 \frac{(n - n')}{10}$$

celui de solution en excès étant donné par  $\frac{n - n'}{10}$ .

a) **Substances rapidement oxydables.**

*α) La substance contient seulement des atomes de C, d'H et d'O, les produits d'oxydation sont  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$*

La quantité d'oxygène à emprunter au mélange chromique est celle qui est nécessaire à l'obtention des produits d'oxydation après utilisation de l'oxygène moléculaire. Le type de la réaction est le suivant :



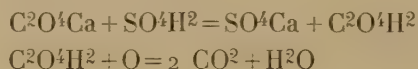
Les produits du tableau suivant satisfont exactement à ces conditions :

TABLEAU

| PRODUIT                    | FORMULE<br>BRUTE                                                    | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en |                                                                         |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
|                            |                                                                     |                      | Atomes                                                        | Litres de<br>sol. N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> |
| Alcool méthylique .....    | CH <sup>4</sup> O.                                                  | 32                   | 3                                                             | 6                                                                       |
| Glycérine .....            | C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup> .                      | 92                   | 7                                                             | 14                                                                      |
| Erythrite .....            | C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O <sup>4</sup> .                     | 122                  | 9                                                             | 18                                                                      |
| Mannite .....              | C <sup>6</sup> H <sup>14</sup> O <sup>6</sup> .                     | 182                  | 13                                                            | 26                                                                      |
| Formol .....               | C H <sup>2</sup> O.                                                 | 30                   | 2                                                             | 4                                                                       |
| Trioxyméthylène .....      | (CH <sup>2</sup> O) <sup>3</sup> .                                  | 90                   | 6                                                             | 12                                                                      |
| Acide formique .....       | CH <sup>2</sup> O <sup>2</sup>                                      | 46                   | 1                                                             | 2                                                                       |
| — oxalique .....           | C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> .                      | 90                   | 1                                                             | 2                                                                       |
| — malonique .....          | C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup> .                      | 104                  | 4                                                             | 8                                                                       |
| Glucose .....              | C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>6</sup> .                     | 180                  | 12                                                            | 24                                                                      |
| Saccharose .....           | C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>11</sup> .                   | 342                  | 24                                                            | 48                                                                      |
| Lactose .....              | C <sup>12</sup> H <sup>22</sup> O <sup>11</sup> . H <sup>2</sup> O. | 360                  | 24                                                            | 48                                                                      |
| Amidon .....               | (C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup> ) <sup>n</sup> .     | 162 × n              | 12 n                                                          | 24 n                                                                    |
| Dextrine .....             | (C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup> ) <sup>x</sup> .     | 162 × x              | 12 x                                                          | 24 x                                                                    |
| Acide mucique .....        | C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>8</sup> .                     | 210                  | 9                                                             | 18                                                                      |
| — tartrique .....          | C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>6</sup> .                      | 150                  | 5                                                             | 10                                                                      |
| — citrique .....           | C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>8</sup> .                     | 210                  | 9                                                             | 18                                                                      |
| — malique .....            | C <sup>4</sup> H <sup>6</sup> O <sup>5</sup> .                      | 134                  | 6                                                             | 12                                                                      |
| Citrate de méthyle .....   | C <sup>9</sup> H <sup>14</sup> O <sup>7</sup> .                     | 234                  | 18                                                            | 36                                                                      |
| Acide phtalique .....      | C <sup>8</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup> .                      | 166                  | 15                                                            | 30                                                                      |
| Phénol .....               | C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> O.                                    | 94                   | 14                                                            | 28                                                                      |
| Naphtol .....              | C <sup>10</sup> H <sup>8</sup> O.                                   | 144                  | 23                                                            | 46                                                                      |
| Résorcine .....            |                                                                     |                      |                                                               |                                                                         |
| Hydroquinone .....         | C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup> .                      | 110                  | 13                                                            | 26                                                                      |
| Pyrocatéchine .....        |                                                                     |                      |                                                               |                                                                         |
| Pyrogallol .....           | C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> O <sup>3</sup> .                      | 126                  | 12                                                            | 24                                                                      |
| Acide protocatéchine ..... | C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>4</sup> .                      | 154                  | 13                                                            | 26                                                                      |
| — gallique .....           | C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>5</sup> .                      | 170                  | 12                                                            | 24                                                                      |
| Phénolphtaléine .....      | C <sup>20</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup> .                    | 318                  | 43                                                            | 86                                                                      |

| 1cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup><br>correspond à : | Nombre de cm <sup>3</sup> de solution N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> réduits par 0 gr. 10<br>de produit |                        | Poids calculé de produit<br>correspondant à une prise<br>d'essai de 0 gr. 10 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                  | Théoriquement                                                                                                                  | Expérimentale-<br>ment |                                                                              |
| gr.<br>0.00533                                                                                   | 18.75                                                                                                                          | 18.65                  | 0.0995                                                                       |
| 0.00657                                                                                          | 15.20                                                                                                                          | 15.15                  | 0.0995                                                                       |
| 0.00677                                                                                          | 14.75                                                                                                                          | 14.75                  | 0.10                                                                         |
| 0.00700                                                                                          | 14.30                                                                                                                          | 14.25                  | 0.0997                                                                       |
| 0.0075                                                                                           | 13.33                                                                                                                          | 13.20                  | 0.0990                                                                       |
| 0.0075                                                                                           | 13.33                                                                                                                          | 13.20                  | 0.0990                                                                       |
| 0.023                                                                                            | 4.34                                                                                                                           | 4.35                   | 0.100                                                                        |
| 0.045                                                                                            | 2.22                                                                                                                           | 2.22                   | 0.100                                                                        |
| 0.013                                                                                            | 7.69                                                                                                                           | 7.65                   | 0.0994                                                                       |
| 0.0075                                                                                           | 13.33                                                                                                                          | 13.30                  | 0.0997                                                                       |
| 0.00712                                                                                          | 14.03                                                                                                                          | 14.00                  | 0.0997                                                                       |
| 0.0075                                                                                           | 13.33                                                                                                                          | 13.30                  | 0.0997                                                                       |
| 0.00675                                                                                          | 14.80                                                                                                                          | 14.70                  | 0.0992                                                                       |
| 0.00675                                                                                          | 14.80                                                                                                                          | 14.70                  | 0.0992                                                                       |
| 0.0116                                                                                           | 8.57                                                                                                                           | 8.55                   | 0.0991                                                                       |
| 0.015                                                                                            | 6.66                                                                                                                           | 6.66                   | 0.10                                                                         |
| 0.0116                                                                                           | 8.57                                                                                                                           | 8.57                   | 0.10                                                                         |
| 0.01117                                                                                          | 8.95                                                                                                                           | 8.90                   | 0.0994                                                                       |
| 0.0065                                                                                           | 15.38                                                                                                                          | 15.35                  | 0.0998                                                                       |
| 0.00553                                                                                          | 18.08                                                                                                                          | 18.00                  | 0.0995                                                                       |
| 0.00335                                                                                          | 29.85                                                                                                                          | 29.80                  | 0.0998                                                                       |
| 0.00313                                                                                          | 31.95                                                                                                                          | 31.80                  | 0.0995                                                                       |
| 0.00423                                                                                          | 23.64                                                                                                                          | 23.60                  | 0.0997                                                                       |
| 0.00525                                                                                          | 19.05                                                                                                                          | 19.00                  | 0.0997                                                                       |
| 0.00592                                                                                          | 16.88                                                                                                                          | 16.80                  | 0.0994                                                                       |
| 0.00708                                                                                          | 14.12                                                                                                                          | 14.05                  | 0.0994                                                                       |
| 0.00369                                                                                          | 27.10                                                                                                                          | 26.90                  | 0.0994                                                                       |

*Les combinaisons métalliques et en particulier les sels métalliques des acides précédents, même insolubles, sont tout aussi régulièrement oxydés.* — Il y a en effet régénération de la combinaison organique, en même temps que formation de sulfate du métal correspondant. La réaction peut être considérée en deux phases, comme l'indique l'exemple suivant :



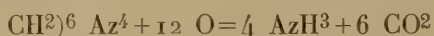
Parmi ces combinaisons, je citerai les suivantes qui m'ont donné des résultats régulièrement quantitatifs :

| PRODUIT                        | FORMULE<br>BRUTE          | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en |                                     | cm3 de sol. N<br>de Cr2 O7 K2<br>correspond à : | Nombre de cm3 de sol. N<br>de Cr2 O7 K2 réduits par<br>0 gr. 10 de produit |                        | Poids calculé de<br>produit cor-<br>respondant à<br>une prise d'es-<br>sai de 0 gr. 10 |
|--------------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                |                           |                      | Atomes                                                        | Litres de<br>sol N de<br>Cr2 O7 K2. |                                                 | Théorique-<br>ment                                                         | Expérimen-<br>talement |                                                                                        |
| Oxalate de chaux.....          | C2 O4 Ca.                 | 128                  | 1                                                             | 2                                   | gr.<br>0 064                                    | 1 56                                                                       | 1 56                   | gr.<br>0 10                                                                            |
| Formiate de chaux.....         | C2 H2 O4 Ca.              | 130                  | 2                                                             | 4                                   | 0 0325                                          | 3 07                                                                       | 3 05                   | 0.0991                                                                                 |
| Formiate de soude.....         | C O2 H Na.                | 68                   | 1                                                             | 2                                   | 0 034                                           | 2 94                                                                       | 2 90                   | 0.0986                                                                                 |
| Formiate de lithine.....       | C O2 H Li.                | 52                   | 1                                                             | 2                                   | 0 026                                           | 3 84                                                                       | 3 80                   | 0.0988                                                                                 |
| Crème de tartre.....           | C4 H5 O6 K.               | 488                  | 5                                                             | 10                                  | 0 0188                                          | 5 31                                                                       | 5 31                   | 0 40                                                                                   |
| Tartrate neutre de potassium.. | C4 H4 O6 K2.              | 226                  | 5                                                             | 10                                  | 0 0226                                          | 4 42                                                                       | 4 40                   | 0.0994                                                                                 |
| Tartrate sodico-potassique.... | C4 H4 O6 NaK 4 H2 O.      | 282                  | 5                                                             | 10                                  | 0 0282                                          | 3 54                                                                       | 3 55                   | 0 10                                                                                   |
| Citrate de lithium.....        | C6 H5 O7 Li3. 2 H2 O.     | 246                  | 9                                                             | 18                                  | 0 0136                                          | 7 35                                                                       | 7 30                   | 0 0992                                                                                 |
| Citrate de magnésie. ....      | C6 H5 O7) 2Mg3. 14 H2 O.  | 702                  | 18                                                            | 36                                  | 0 013                                           | 7 68                                                                       | 7 65                   | 0.0999                                                                                 |
| Citrate de soude.....          | C6 H5 O7 Na3. 5 1/2 H2 O. | 357                  | 9                                                             | 18                                  | 0 0198                                          | 5 05                                                                       | 5 05                   | 0 40                                                                                   |
| Malate de plomb.....           | C4 H4 PbO5. 3 H2 O.       | 393                  | 6                                                             | 12                                  | 0 0325                                          | 3 08                                                                       | 3 07                   | 0 0997                                                                                 |

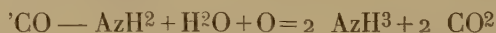
β) La substance organique, dont la combustion complète est facile à réaliser, peut aussi renfermer des atomes d'Az.

Lorsque ceux-ci appartiennent à des fonctions aminées ou amidées, il y a formation, en général, d'ammoniaque, qui reste fixé dans le mélange à l'état de sulfate d'ammoniaque.

L'hydrogénation de l'Az se fait aux dépens des atomes d'H de la molécule :



Si la quantité d'hydrogène moléculaire est insuffisante, il y a utilisation d'une ou plusieurs molécules d'eau du liquide : les atomes d'hydrogène de celle-ci étant employés à la formation d' $\text{AzH}^3$ , en même temps que l'O correspondant s'ajoute à l'O moléculaire pour former des produits d'oxydation, avant emprunt au mélange chromique.



Les substances aminées et amidées facilement oxydées sans volatilisation par le mélange chromique sont peu nombreuses.

Les produits du tableau ci-contre peuvent être oxydés par le mélange chromique ainsi qu'il a été dit, sans que l'on ait à craindre de pertes par volatilisation :

| PRODUIT                      | FORMULE<br>BRUTE                                                                   | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en<br>Atomes | Litres de<br>sol. N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> | 1 cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup><br>correspond à : | Nombre de cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> réduits par<br>0 gr. 10 de produit<br>Théorique-<br>ment<br>Expérimen-<br>talement | Poids calculé de<br>produit cor-<br>respondant à<br>une prise d'es-<br>sai de 0 gr. 10 |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Hexaméthylène tétramine. . . | C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> Az <sup>4</sup> .                                   | 140                  | 12                                                                      | 24                                                                      | gr.<br>0 00583                                                                                    | 17 15                                                                                                                                                                      | gr.<br>0 10                                                                            |
| Oxamide. . . . .             | C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Az <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .                     | 88                   | 1                                                                       | 2                                                                       | 0 044                                                                                             | 2 27                                                                                                                                                                       | 0 099                                                                                  |
| Acide oxamique . . . . .     | C <sup>2</sup> O <sup>3</sup> AzH <sup>3</sup> .                                   | 89                   | 1                                                                       | 2                                                                       | 0 0445                                                                                            | 2 24                                                                                                                                                                       | 0 10                                                                                   |
| Oxamate de Baryte . . . . .  | C <sup>4</sup> O <sup>6</sup> Az <sup>2</sup> H <sup>4</sup> Ba 3H <sup>2</sup> O. | 367                  | 2                                                                       | 4                                                                       | 0 0917                                                                                            | 1 09                                                                                                                                                                       | 0 099                                                                                  |

γ) Lorsque les atomes d'Az sont réunis entre eux,  
il y a mise en liberté d'Az.

Ces substances donnent en général des produits aromatiques volatils de sorte que leur oxydation doit se faire dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux.

δ) Parmi les substances rapidement et totalement oxydées, contenant des atomes de métalloïdes donnant des termes ultimes d'oxydation :



je citerai les suivantes :

| PRODUIT                                   | FORMULE<br>BRUTE                                                                      | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en |                                                                          | 1 cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>+2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup><br>correspond à : | Nombre de cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>+2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> réduits par<br>0 gr. 10 de produit |                       | Poids calculé de<br>produit cor-<br>respondant à<br>une prise d'es-<br>sai de 0 gr. 10 |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                           |                                                                                       |                      | Atomes                                                        | Litres de<br>sol. N de<br>Cr <sup>+2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> |                                                                                                    | Théorique-<br>ment                                                                                                          | Expérien-<br>talement |                                                                                        |
| Saccharine.....                           | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> SO <sup>3</sup> Az.                                     | 183                  | 15                                                            | 30                                                                       | gr.<br>0.00610                                                                                     | 16.39                                                                                                                       | 16 30                 | gr.<br>0.0994                                                                          |
| Sulfophénate de soude.....                | C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> O <sup>4</sup> SNa. 2 H <sup>2</sup> O.                 | 232                  | 14                                                            | 28                                                                       | 0.00828                                                                                            | 12.06                                                                                                                       | 12 05                 | 0 10                                                                                   |
| Phényl sulfonate de soude.....            | C <sup>6</sup> H <sup>5</sup> SO <sup>3</sup> Na.                                     | 180                  | 15                                                            | 30                                                                       | 0.006                                                                                              | 16.66                                                                                                                       | 16 50                 | 0.099                                                                                  |
| Thiocol.....                              | C <sup>7</sup> H <sup>7</sup> O <sup>5</sup> SK.                                      | 212                  | 16                                                            | 32                                                                       | 0.00756                                                                                            | 13.22                                                                                                                       | 13 20                 | 0.0999                                                                                 |
| Abrastol.....                             | C <sup>20</sup> H <sup>14</sup> O <sup>8</sup> S <sup>2</sup> Ca. 3 H <sup>2</sup> O. | 540                  | 16                                                            | 32                                                                       | 0.00586                                                                                            | 17.03                                                                                                                       | 17                    | 0.0998                                                                                 |
| Hermophényl.....                          | C <sup>6</sup> H <sup>2</sup> O <sup>7</sup> S <sup>2</sup> Na <sup>2</sup> Hg.       | 496                  | 13                                                            | 26                                                                       | 0.0490                                                                                             | 5 24                                                                                                                        | 5 15                  | 0.098                                                                                  |
| Glycérophosphate de chaux.....            | C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> O <sup>6</sup> P Ca. H <sup>2</sup> O.                  | 228                  | 7                                                             | 14                                                                       | 0.01628                                                                                            | 6.444                                                                                                                       | 6 10                  | 0.0993                                                                                 |
| Glycérophosphate de soude an-<br>hydre .. | C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> O <sup>6</sup> P Na <sup>2</sup> .                      | 216                  | 7                                                             | 14                                                                       | 0.0154                                                                                             | 6 48                                                                                                                        | 6 45                  | 0.0993                                                                                 |
| Glycérophosphate de magnésie.             | C <sup>3</sup> H <sup>7</sup> O <sup>6</sup> PMg. H <sup>2</sup> O.                   | 212                  | 7                                                             | 14                                                                       | 0.0151                                                                                             | 6 60                                                                                                                        | 6 55                  | 0.0990                                                                                 |
| Atoxyl .....                              | C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> Az As O <sup>3</sup> Na. 4 H <sup>2</sup> O.            | 311                  | 14                                                            | 28                                                                       | 0.0114                                                                                             | 9.003                                                                                                                       | 9                     | 0.0999                                                                                 |
| Émétiqne.....                             | C <sup>4</sup> H <sup>4</sup> O <sup>7</sup> Sb K. 1/2 H <sup>2</sup> O.              | 332                  | 12                                                            | 24                                                                       | 0.0276                                                                                             | 3.61                                                                                                                        | 3 60                  | 0.0993                                                                                 |

**b) Substances complètement oxydables, mais dont l'oxydation est lente, et pour lesquelles il faut prolonger la durée de l'opération, ou qui sont elles-mêmes, ou leurs produits de transformation, volatiles.**

Dans chacun de ces cas, l'emploi d'un réfrigérant à reflux est nécessaire soit pour empêcher une évaporation d'eau suffisante pour concentrer le mélange chromique en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et permettre une mise en liberté spontanée d'oxygène, soit pour retenir au contact du mélange chromique les produits volatils.

*Mode opératoire.*

Lorsqu'on doit oxyder des substances dont l'oxydation est lente, on opère comme précédemment après avoir dissous le produit dans celui des composants du mélange qui convient, et l'on adapte le ballon à un réfrigérant à reflux, placé verticalement, au moyen d'un bouchon de caoutchouc.

Lorsqu'on craint une perte de substance par entraînement (acide benzoïque, par exemple) ou par volatilisation (gaïacol, amines aromatiques), il faut éviter de faire brusquement le mélange, la température s'élevant assez à ce moment pour que l'on ait à craindre des pertes par volatilisation.

Dans ce but on peut, en versant lentement la solution aqueuse de bichromate le long des parois du ballon, la superposer à la solution sulfurique de substance puis; adaptant au réfrigérant, n'agiter qu'ensuite ;

ou ayant placé la substance organique avec la solution

normale de bichromate dans le ballon et l'ayant attelé au réfrigérant, verser par le tube intérieur de celui-ci la quantité convenable d' $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Dans tous les cas, on porte ensuite le mélange à l'ébullition.

Ces substances donnant finalement les mêmes termes d'oxydation que précédemment, le calcul de l'oxygène nécessaire se fait de même.

J'indiquerai en outre, pour les substances dont l'oxydation est lente, le temps approximatif nécessaire à l'oxydation complète.

C) — Substances complètement oxydables, mais pour les

α) La substance contient seulement des atomes de C, d'H

| PRODUIT                         | FORMULE<br>BRUTE                                                                  | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en |                                                                         |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
|                                 |                                                                                   |                      | Atomes                                                        | Litres de<br>sol. N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> |
| Acide benzoïque. . . . .        | C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>                                      | 122                  | 15                                                            | 30                                                                      |
| — toluïque. . . . .             | C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup>                                      | 136                  | 18                                                            | 36                                                                      |
| — salicylique . . . . .         | C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>3</sup>                                      | 138                  | 14                                                            | 28                                                                      |
| Salol. . . . .                  | C <sup>13</sup> H <sup>10</sup> O <sup>3</sup>                                    | 214                  | 28                                                            | 56                                                                      |
| Alphol. . . . .                 | C <sup>17</sup> H <sup>12</sup> O <sup>3</sup>                                    | 264                  | 37                                                            | 74                                                                      |
| Bétol . . . . .                 | C <sup>17</sup> H <sup>12</sup> O <sup>2</sup>                                    | 248                  | 38                                                            | 76                                                                      |
| Benzonaphtol . . . . .          | C <sup>7</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup>                                      | 124                  | 11                                                            | 32                                                                      |
| Gaïacol. . . . .                | C <sup>14</sup> H <sup>12</sup> O <sup>3</sup>                                    | 228                  | 36                                                            | 62                                                                      |
| Benzoate de Gaïacol. . . . .    | C <sup>15</sup> H <sup>14</sup> O <sup>5</sup>                                    | 274                  | 32                                                            | 64                                                                      |
| Carbonate de Gaïacol. . . . .   | C <sup>14</sup> H <sup>12</sup> O <sup>4</sup>                                    | 244                  | 30                                                            | 60                                                                      |
| Salicylate de Gaïacol. . . . .  | C <sup>8</sup> H <sup>6</sup> O <sup>3</sup>                                      | 150                  | 16                                                            | 32                                                                      |
| Pipéronal. . . . .              | C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup>                                      | 152                  | 17                                                            | 34                                                                      |
| Vanilline. . . . .              | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup> Az H <sup>4</sup>                    | 139                  | 15                                                            | 30                                                                      |
| Benzoate d'ammoniaque . . . . . | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup> <sub>2</sub> Ca. 4 H <sup>2</sup> O. | 354                  | 30                                                            | 60                                                                      |
| — de chaux . . . . .            | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup> Li. H <sup>2</sup> O.                | 146                  | 15                                                            | 30                                                                      |
| — de lithine. . . . .           | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup> Na. H <sup>2</sup> O.                | 162                  | 15                                                            | 30                                                                      |
| — de soude. . . . .             | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup> <sub>2</sub> Hg. H <sup>2</sup> O.   | 460                  | 30                                                            | 60                                                                      |
| — mercurique . . . . .          | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>3</sup> Bi                                   | 379                  | 14                                                            | 28                                                                      |
| Salicylate de Bismuth. . . . .  | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>3</sup> Li.                                  | 144                  | 14                                                            | 28                                                                      |
| — de lithine. . . . .           | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>3</sup> <sub>2</sub> Mg. 3 H <sup>2</sup> O. | 352                  | 28                                                            | 56                                                                      |
| — de magnésie . . . . .         | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> O <sup>3</sup> Na. H <sup>2</sup> O.                | 178                  | 14                                                            | 28                                                                      |
| — de soude. . . . .             | C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O <sup>4</sup>                                      | 104                  | 4                                                             | 8                                                                       |
| Acide malonique. . . . .        | C <sup>14</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup>                                     | 208                  | 30                                                            | 60                                                                      |
| Anthraquinone . . . . .         | C <sup>14</sup> H <sup>10</sup>                                                   | 178                  | 33                                                            | 66                                                                      |
| Phénanthrène . . . . .          | C <sup>19</sup> H <sup>16</sup>                                                   | 244                  | 46                                                            | 92                                                                      |
| Triphénylméthane . . . . .      | C <sup>22</sup> H <sup>22</sup>                                                   | 286                  | 55                                                            | 110                                                                     |
| Carbures . . . . .              | C <sup>24</sup> H <sup>24</sup>                                                   | 312                  | 60                                                            | 120                                                                     |
|                                 | C <sup>25</sup> H <sup>28</sup>                                                   | 328                  | 64                                                            | 128                                                                     |

6) Substances azotées dont

| PRODUIT                        | FORMULE<br>BRUTE                                                                 | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en |                                                                         |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
|                                |                                                                                  |                      | Atomes                                                        | Litres de<br>sol. N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> |
| Aniline . . . . .              | C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> Az.                                                | 93                   | 14                                                            | 28                                                                      |
| Diphénylamine . . . . .        | C <sup>12</sup> H <sup>11</sup> Az.                                              | 169                  | 28                                                            | 56                                                                      |
| Naphtylamine. . . . .          | C <sup>10</sup> H <sup>9</sup> Az.                                               | 143                  | 23                                                            | 46                                                                      |
| Benzidine . . . . .            | C <sup>12</sup> H <sup>12</sup> Az <sup>2</sup>                                  | 184                  | 27                                                            | 54                                                                      |
| Benzamide . . . . .            | C <sup>7</sup> H <sup>7</sup> AzO.                                               | 121                  | 15                                                            | 30                                                                      |
| Phtalimide. . . . .            | C <sup>8</sup> H <sup>5</sup> O <sup>2</sup> Az                                  | 147                  | 15                                                            | 30                                                                      |
| Diamidophénol . . . . .        | C <sup>6</sup> H <sup>8</sup> O Az <sup>2</sup>                                  | 124                  | 12                                                            | 24                                                                      |
| Acide aminobenzoïque . . . . . | C <sup>7</sup> H <sup>7</sup> O <sup>2</sup> Az                                  | 137                  | 14                                                            | 28                                                                      |
| Carbazol . . . . .             | C <sup>12</sup> H <sup>9</sup> Az                                                | 167                  | 27                                                            | 54                                                                      |
| Acide urique . . . . .         | C <sup>5</sup> H <sup>4</sup> O <sup>3</sup> Az <sup>4</sup>                     | 168                  | 3                                                             | 6                                                                       |
| Acide hippurique . . . . .     | C <sup>9</sup> H <sup>9</sup> O <sup>3</sup> Az.                                 | 179                  | 18                                                            | 36                                                                      |
| Asparagine. . . . .            | C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup> Az <sup>2</sup> . H <sup>2</sup> O. | 150                  | 6                                                             | 12                                                                      |

quelles l'emploi d'un réfrigérant à reflux est nécessaire.  
 et d'O ; les produits d'oxydation sont CO<sup>2</sup> et H<sup>2</sup> O.

| 1cm3 de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup><br>correspond à : | Nombre de cm3 de solution N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> réduits par 0 gr. 10<br>de produit |                        | Poids calculé de<br>produit cor-<br>respondant à<br>une prise d'es-<br>sai de 0 gr. 10 | DURÉE<br>DE L'OPÉRATION |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
|                                                                                      | Théoriquement                                                                                                      | Expérimentale-<br>ment |                                                                                        |                         |
| gr.                                                                                  |                                                                                                                    |                        | gr.                                                                                    |                         |
| 0.00406                                                                              | 24 63                                                                                                              | 24.50                  | 0.0994                                                                                 |                         |
| 0.00377                                                                              | 26.52                                                                                                              | 26.45                  | 0.0997                                                                                 |                         |
| 0 00493                                                                              | 20 28                                                                                                              | 20 30                  | 0.10                                                                                   |                         |
| 0.00382                                                                              | 26.17                                                                                                              | 26.10                  | 0.0996                                                                                 |                         |
| 0.00356                                                                              | 28.08                                                                                                              | 28                     | 0 0996                                                                                 |                         |
| 0 00326                                                                              | 30.67                                                                                                              | 30.5                   | 0.0994                                                                                 |                         |
| 0.00387                                                                              | 25 83                                                                                                              | 25.75                  | 0.0995                                                                                 |                         |
| 0 00367                                                                              | 27 24                                                                                                              | 27.15                  | 0.0996                                                                                 |                         |
| 0.00428                                                                              | 23 36                                                                                                              | 23.20                  | 0 0992                                                                                 |                         |
| 0.00406                                                                              | 24 63                                                                                                              | 24.50                  | 0 0995                                                                                 |                         |
| 0 00468                                                                              | 21 33                                                                                                              | 21 20                  | 0.0992                                                                                 |                         |
| 0.00447                                                                              | 22.37                                                                                                              | 22 25                  | 0 0995                                                                                 |                         |
| 0 004633                                                                             | 21 58                                                                                                              | 21.50                  | 0.0996                                                                                 |                         |
| 0.0059                                                                               | 16 94                                                                                                              | 16.85                  | 0.0994                                                                                 |                         |
| 0 00486                                                                              | 20 57                                                                                                              | 20 50                  | 0 0995                                                                                 |                         |
| 0.0054                                                                               | 18 51                                                                                                              | 18.45                  | 0.0996                                                                                 |                         |
| 0 0076                                                                               | 13.04                                                                                                              | 13                     | 0 0988                                                                                 |                         |
| 0 0135                                                                               | 7 40                                                                                                               | 7 30                   | 0.0985                                                                                 |                         |
| 0 0051                                                                               | 19.60                                                                                                              | 19.50                  | 0.0994                                                                                 |                         |
| 0.00628                                                                              | 15.90                                                                                                              | 15.80                  | 0.0992                                                                                 |                         |
| 0.00635                                                                              | 15.73                                                                                                              | 15 70                  | 0 0997                                                                                 |                         |
| 0 013                                                                                | 7 69                                                                                                               | 7 65                   | 0.0995                                                                                 | 5'                      |
| 0.00346                                                                              | 28.90                                                                                                              | 28.80                  | 0.0996                                                                                 | 15'                     |
| 0 00269                                                                              | 37.08                                                                                                              | 36.90                  | 0.0992                                                                                 | 20-30'                  |
| 0.00265                                                                              | 37.70                                                                                                              | 37.40                  | 0.0991                                                                                 | 20-30'                  |
| 0.0026                                                                               | 38.46                                                                                                              | 38                     | 0.0988                                                                                 | 20-30'                  |
| 0.0026                                                                               | 38 46                                                                                                              | 38                     | 0 0988                                                                                 | 20-30'                  |
| 0.00256                                                                              | 39.02                                                                                                              | 38 90                  | 0.0997                                                                                 | 20 30                   |

*l'Az passe à l'état d'AzH<sup>3</sup>.*

| 1cm3 de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup><br>correspond à : | Nombre de cm3 de solution N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> réduits par 0 gr. 10<br>de produit |                        | Poids calculé de<br>produit cor-<br>respondant à<br>une prise d'es-<br>sai de 0 gr. 10 | DURÉE<br>DE L'OPÉRATION |
|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
|                                                                                      | Théoriquement                                                                                                      | Expérimentale-<br>ment |                                                                                        |                         |
| gr.                                                                                  |                                                                                                                    |                        | gr                                                                                     |                         |
| 0.00332                                                                              | 30 12                                                                                                              | 30                     | 0 0996                                                                                 |                         |
| 0 00301                                                                              | 33.14                                                                                                              | 33                     | 0.0993                                                                                 |                         |
| 0 00310                                                                              | 32.25                                                                                                              | 32.10                  | 0.0995                                                                                 |                         |
| 0 0034                                                                               | 29.34                                                                                                              | 29 20                  | 0.0993                                                                                 |                         |
| 0.00103                                                                              | 24.81                                                                                                              | 24 80                  | 0.0999                                                                                 |                         |
| 0.0049                                                                               | 20.40                                                                                                              | 20 30                  | 0.0994                                                                                 |                         |
| 0 00516                                                                              | 19.37                                                                                                              | 19.30                  | 0.0996                                                                                 |                         |
| 0.00489                                                                              | 20 40                                                                                                              | 20.40                  | 0.0997                                                                                 | 5-10'                   |
| 0.00309                                                                              | 32.34                                                                                                              | 32 20                  | 0 0995                                                                                 | 5-10'                   |
| 0.028                                                                                | 3.57                                                                                                               | 3.56                   | 0.0997                                                                                 | 5-10'                   |
| 0.00297                                                                              | 20.12                                                                                                              | 20                     | 0 0994                                                                                 | 5-10'                   |
| 0.0125                                                                               | 8                                                                                                                  | 7.95                   | 0.0994                                                                                 | 5-10'                   |

γ) Substances azotées dont l'Az est éliminé en nature.

| PRODUIT                                                               | FORMULE<br>BRUTE                                              | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en |                                                                         | 1 cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup><br>correspond à : | Nombre de cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> réduits par<br>0 gr. 10 de produit |                        | Poids calculé de<br>produit cor-<br>respondant à<br>une prise d'es-<br>sai de 0 gr. 10 |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                       |                                                               |                      | Atomes                                                        | Litres de<br>sol. N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> |                                                                                                   | Théorique-<br>ment                                                                                                         | Expérimen-<br>talement |                                                                                        |
| Phénylhydrazine . . . . .                                             | C <sup>6</sup> H <sup>8</sup> Az <sup>2</sup> .               | 108                  | 16                                                            | 32                                                                      | gr.<br>0 00337                                                                                    | 29 67                                                                                                                      | 29 50                  | gr.<br>0.0994                                                                          |
| Cryogénine . . . . .                                                  | C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> Az <sup>4</sup> O <sup>2</sup> | 194                  | 49                                                            | 38                                                                      | 0.00510                                                                                           | 49 58                                                                                                                      | 49 55                  | 0.0996                                                                                 |
| où il y a à la fois formation d'Az H <sup>3</sup> et élimination d'Az |                                                               |                      |                                                               |                                                                         |                                                                                                   |                                                                                                                            |                        |                                                                                        |
| Diazoamidobenzène . . . . .                                           | C <sup>12</sup> H <sup>11</sup> Az <sup>3</sup> .             | 197                  | 28                                                            | 56                                                                      | 0 00351                                                                                           | 28                                                                                                                         | 28                     | 0.10                                                                                   |

δ) Substances sulfonées et aminées.

| PRODUIT                     | FORMULE<br>BRUTE                                    | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en |                                                                         | 1 cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup><br>correspond à : | Nombre de cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> réduits par<br>0 gr. 10 de produit |                        | Poids calculé de<br>produit cor-<br>respondant à<br>une prise d'es-<br>sai de 0 gr. 10 |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                             |                                                     |                      | Atomes                                                        | Litres de<br>sol. N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> |                                                                                                   | Théorique-<br>ment                                                                                                         | Expérimen-<br>talement |                                                                                        |
| Saccharine. . . . .         | C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> Az S O <sup>3</sup> . | 183                  | 45                                                            | 30                                                                      | gr.<br>0 00610                                                                                    | 46 39                                                                                                                      | 46 35                  | gr.<br>0.0997                                                                          |
| Acide sulfanilique. . . . . | C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> A z SO <sup>3</sup> . | 173                  | 44                                                            | 28                                                                      | 0 00617                                                                                           | 46 48                                                                                                                      | 46.20                  | 0 10                                                                                   |

c) Substances complètement oxydables, très volatiles, ou ayant des produits d'oxydation si volatils qu'il faut opérer en tube scellé, le réfrigérant ne suffisant plus à la condensation.

Ce procédé présente des difficultés matérielles importantes en raison de la volatilisation facile des produits de la réaction ; il a surtout un intérêt théorique.

*Mode opératoire.*

Dans un tube de verre épais fermé à l'une de ses extrémités et étiré à l'avance à l'autre, on introduit 10 à 15 cm<sup>3</sup> de solution sulfurique de la substance à essayer, puis très doucement, en évitant le mélange, le même volume de solution bichromatée. On ferme alors le tube au chalumeau sans chauffer la partie au contact du liquide.

Il suffit de porter ensuite ce tube, après mélange des liquides, soit au bain-marie d'huile, soit à l'étuve, à 140° pendant un temps convenable.

Pour terminer le dosage, attendre le refroidissement du tube et l'ouvrir à l'aide d'une pince, sous une couche d'eau de plusieurs centimètres d'épaisseur.

Les substances du tableau suivant m'ont donné par ce moyen des résultats satisfaisants :

| PRODUIT                    | FORMULE<br>BRUTE                                 | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en |                                                                         | 1 cm3 de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup><br>correspond à : | Nombre de cm3 de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> réduits par<br>0 gr. 10 de produit |                        | Poids calculé de<br>produit cor-<br>respondant à<br>une prise d'es-<br>sai de 0 gr. 10 | DURÉE<br>DE L'OPÉRATION |
|----------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
|                            |                                                  |                      | Atomes                                                        | Litres de<br>sol. N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> |                                                                                       | Théorique-<br>ment                                                                                             | Expérimen-<br>talement |                                                                                        |                         |
| Alcool benzylique...       | C <sup>7</sup> H <sup>8</sup> O.                 | 108                  | 17                                                            | 34                                                                      | gr.<br>0 00347                                                                        | 34.55                                                                                                          | 31                     | gr.<br>0.0982                                                                          |                         |
| Aldéhyde benzoïque.....    | C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O.                 | 106                  | 16                                                            | 32                                                                      | 0 00334                                                                               | 30.20                                                                                                          | 29.6                   | 0.0979                                                                                 |                         |
| Aldéhyde toluïque .....    | C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O.                 | 120                  | 19                                                            | 38                                                                      | 0 00345                                                                               | 34.66                                                                                                          | 31                     | 0.0976                                                                                 |                         |
| Acide cinnamique.....      | C <sup>9</sup> O <sup>2</sup> H <sup>8</sup> .   | 148                  | 20                                                            | 40                                                                      | 0 0037                                                                                | 27.03                                                                                                          | 26.80                  | 0.0994                                                                                 |                         |
| Cinnamate de soude .....   | C <sup>9</sup> O <sup>2</sup> H <sup>7</sup> Na. | 170                  | 20                                                            | 40                                                                      | 0 00425                                                                               | 23.52                                                                                                          | 23.40                  | 0 0994                                                                                 |                         |
| Cinnamate de potasse ..... | C <sup>9</sup> O <sup>2</sup> H <sup>7</sup> K.  | 186                  | 20                                                            | 40                                                                      | 0 00465                                                                               | 21.50                                                                                                          | 21.40                  | 0 0995                                                                                 |                         |
| Salicylate de méthyle....  | C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup> .   | 152                  | 17                                                            | 34                                                                      | 0 00447                                                                               | 22.37                                                                                                          | 22                     | 0.0983                                                                                 |                         |
| Acétophénone.....          | C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O                  | 120                  | 19                                                            | 38                                                                      | 0 00345                                                                               | 31.66                                                                                                          | 31                     | 0 0976                                                                                 | 30'                     |
| Benzène.....               | C <sup>6</sup> H <sup>6</sup>                    | 78                   | 15                                                            | 30                                                                      | 0 0026                                                                                | 38.46                                                                                                          | 38                     | 0.0988                                                                                 | 30'                     |
| Toluène.....               | C <sup>7</sup> H <sup>8</sup>                    | 92                   | 18                                                            | 36                                                                      | 0 00255                                                                               | 39.13                                                                                                          | 38.5                   | 0.0984                                                                                 | 30'                     |
| Xylène.....                | C <sup>8</sup> H <sup>10</sup> .                 | 106                  | 21                                                            | 42                                                                      | 0 00252                                                                               | 39.62                                                                                                          | 39.20                  | 0 0987                                                                                 | 30'                     |
| Anthracène.....            | C <sup>14</sup> H <sup>10</sup>                  | 178                  | 33                                                            | 66                                                                      | 0 00269                                                                               | 37.07                                                                                                          | 37                     | 0 0995                                                                                 | 30'                     |
| Naphtalène .....           | C <sup>10</sup> H <sup>8</sup> .                 | 128                  | 24                                                            | 48                                                                      | 0 00220                                                                               | 45.31                                                                                                          | 45                     | 0 0990                                                                                 | 30'                     |

**B. — Substances donnant de l'acide acétique, par oxydation au moyen du mélange chromique.**

L'acide acétique étant déjà oxydé par l'acide chromique à haute température et partiellement transformé en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , on peut se demander quelle est l'importance de cette décomposition en présence d'acide sulfurique et en particulier dans les conditions opératoires précédemment fixées.

Comme on pouvait le prévoir, l'expérience montre qu'il se comporte comme une substance difficilement oxydable et obéit à la loi générale déjà exprimée.

Son oxydation profonde est d'autant plus avancée :

Que la proportion d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  dans le mélange chromique est plus forte ;

Que la température est plus élevée ;

Que la durée de l'opération est plus longue.

*Proportion d' $\text{SO}^4\text{H}^2$ .*

C'est ainsi qu'en portant à la température de  $140^\circ$ , pendant vingt minutes, un mélange contenant :

10  $\text{cm}^3$  de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$

0 gr. 20 d'acide acétique,

et :

10  $\text{cm}^3$   $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on obtient une réduction de 0  $\text{cm}^3$  25 de sol. N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  ;

15  $\text{cm}^3$   $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on obtient une réduction de 0  $\text{cm}^3$  75 de sol. N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  ;

20  $\text{cm}^3$   $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on obtient une réduction de 1  $\text{cm}^3$  8 de sol. N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$  ;

30  $\text{cm}^3$   $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on obtient une réduction de 2  $\text{cm}^3$  8 de sol. N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ .

### *Température.*

Employant le mélange chromique suivant :

20 cm<sup>3</sup> de solution N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup>,

30 cm<sup>3</sup> de solution N de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>,

en présence d'une quantité fixe d'acide acétique (0 gr. 20)  
pendant vingt minutes,

A une température de :

100° l'oxydation est sensiblement nulle ;

137° on obtient une réduction de 0 cm<sup>3</sup> 20 de sol. N  
de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> ;

150° on obtient une réduction de 0 cm<sup>3</sup> 75 de sol. N  
de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> ;

160° on obtient une réduction de 2 cm<sup>3</sup> 5 de sol. N  
de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup>.

### *Durée de l'oxydation.*

L'oxydation est d'autant plus avancée, en présence d'un mélange chromique de même composition (20 cm<sup>3</sup> de solution N de bichromate et 20 cm<sup>3</sup> de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>) à température constante (celle de l'ébullition, soit 140°) pour une même quantité d'acide acétique (1 cm<sup>3</sup>), que l'on augmente la durée de l'opération.

En 5 minutes, on obtient une réduction de 0 cm<sup>3</sup> 8 de sol. N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> ;

En 10 minutes, on obtient une réduction de 1 cm<sup>3</sup> 4 de sol. N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> ;

En 20 minutes, on obtient une réduction de 2 cm<sup>3</sup> 7 de sol. N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> ;

En 30 minutes, on obtient une réduction de 3 cm<sup>3</sup> 8 de sol. N. de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup>.

Naturellement, l'oxydation se traduit par une réduction

de bichromate d'autant plus forte que la quantité d'acide acétique est plus grande.

En portant à l'ébullition 40 cm<sup>3</sup> du mélange chromique à 50 % d'acide sulfurique pendant dix minutes, avec

0 gr. 20 d'acide acétique, on obtient la réduction de 0 cm<sup>3</sup> 15 de sol. N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> ;

0 gr. 50 d'acide acétique, on obtient la réduction de 0 cm<sup>3</sup> 60 de sol. N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> ;

1 gr. d'acide acétique, on obtient la réduction de 1 cm<sup>3</sup> 40 de sol. N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> ;

2 gr. d'acide acétique, on obtient la réduction de 2 cm<sup>3</sup> 7 de sol. N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup> ;

5 gr. d'acide acétique, on obtient la réduction de 6 cm<sup>3</sup> 4 de sol. N de Cr<sup>2</sup>O<sup>7</sup>K<sup>2</sup>.

Dans les conditions opératoires précédemment fixées, on peut donc calculer que, pour une ébullition de cinq minutes :

L'oxydation de 1 gr. d'acide acétique se traduisant par la réduction

de 0 cm<sup>3</sup> 8 de solution N de bichromate,

l'oxydation de la molécule-gramme correspondra à la réduction de :

$$60 \times 0,8 = 48 \text{ cm}^3 \text{ de solution N de Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2.$$

Exprimée en oxygène, elle est de 0 atome 024, alors que théoriquement l'oxydation complète exigerait 4 atomes d'O.

En pratique, cette correction destinée à déduire la quantité d'oxygène supplémentaire employé à la décomposition de l'acide acétique paraît d'autant plus négligeable qu'on opère habituellement sur des quantités de produits très faibles aux dépens desquels on ne peut guère obtenir plus de 0 gr. 10 de cet acide.

Aussi peut-on s'attendre à employer des volumes de solution normale de bichromate très voisins du chiffre théorique lorsque l'on opère en présence de petites quantités d'acide acétique ou de produits lui donnant naissance directement.

Parmi ceux-ci, je citerai spécialement les *éthers acétiques des substances précédemment étudiées* ou des *produits entièrement oxydables en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$* , ainsi que les *combinaisons de cet acide et de ces substances*.

| PRODUIT                              | FORMULE<br>BRUTE                                 | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en |                                                                         | 1 cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup><br>correspond à : | Nombre de cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> réduits par<br>0 gr 10 de produit |                       | Poids calculé de<br>produit cor-<br>respondant à<br>une prise d'es-<br>sai de 0 gr. 10 |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                      |                                                  |                      | Atomes                                                        | Litres de<br>sol. N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> |                                                                                                   | Théorique-<br>ment                                                                                                        | Expérimen-<br>talment |                                                                                        |
| Aspirine. . . . .                    | C <sup>9</sup> H <sup>8</sup> O <sub>4</sub> .   | 180                  | 14                                                            | 28                                                                      | gr.<br>0.0064                                                                                     | 45.55                                                                                                                     | 45 45                 | gr.<br>0.0992                                                                          |
| Acétanilide. . . . .                 | C <sup>8</sup> H <sup>9</sup> OAz.               | 135                  | 14                                                            | 28                                                                      | 0.00482                                                                                           | 20 74                                                                                                                     | 20 55                 | 0.0990                                                                                 |
| Méthacétine. . . . .                 | C <sup>9</sup> H <sup>4</sup> O <sub>2</sub> Az  | 165                  | 16                                                            | 32                                                                      | 0.00515                                                                                           | 49.39                                                                                                                     | 49.20                 | 0.0988                                                                                 |
| Salophène . . . . .                  | C <sup>15</sup> H <sup>13</sup> O.               | 271                  | 27                                                            | 54                                                                      | 0.00502                                                                                           | 49.99                                                                                                                     | 49.80                 | 0.0993                                                                                 |
| Salacétol. . . . .                   | C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> O <sub>4</sub> . | 194                  | 17                                                            | 34                                                                      | 0.00570                                                                                           | 47.52                                                                                                                     | 47.70                 | 0.0108                                                                                 |
| Acétylsalicylate de méthyle. . . . . | C <sup>10</sup> H <sup>10</sup> O <sub>4</sub> . | 194                  | 17                                                            | 34                                                                      | 0.00570                                                                                           | 47.52                                                                                                                     | 47 50                 | 0.0997                                                                                 |

Dans la majorité des cas où l'oxydation des substances organiques donne de l'acide acétique, celui-ci n'existant pas à l'état de combinaison dans la molécule, la consommation d'oxygène nécessaire à l'opération n'est plus régulière. En général, le chiffre trouvé dépasse notablement le chiffre théorique.

L'alcool éthylique peut servir d'exemple.

### Oxydation de l'alcool éthylique.

J'ai signalé déjà la discordance des résultats obtenus par NICLOUX, BORDAS et RACZKOWSKI, BÉHAL et FRANÇOIS, pour le dosage de l'alcool par oxydation chromique, au moyen de la méthode colorimétrique.

NICLOUX produit l'oxydation par le mélange chromique à 50 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$ , à la température de l'ébullition. Il emploie une solution de bichromate de potassium à 19 grammes par litre dont

1  $\text{cm}^3$  correspond à 0  $\text{cm}^3$  005 d'alcool absolu

Un calcul simple permet de voir que, d'après cet auteur, la quantité d'oxygène consommé dans l'oxydation de l'alcool absolu, de densité 0,794, est de 2 atomes 20 par molécule-gramme.

BÉHAL et FRANÇOIS opèrent à 100° (au bain-marie bouillant), avec un mélange chromique à 32 % d' $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Ils emploient une solution de bichromate de potassium à 16 gr. 97 par litre, dont

1  $\text{cm}^3$  correspond à 0  $\text{cm}^3$  003 d'alcool absolu.

La quantité d'O consommé pour l'oxydation de la molécule-gramme d'alcool absolu ( $D=0,794$ ) est, d'après ces auteurs, de 1 atome 96.

Comme on le voit, la quantité d'O consommé dans

l'oxydation de l'alcool varie suivant la température et la proportion en  $\text{SO}^4\text{H}^2$  du mélange.

Pozzi-Escot (1) avait déjà signalé ce phénomène pour des teneurs variables en  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Afin d'apprécier plus exactement la quantité d'oxygène consommé dans ces essais, je me suis placé dans les mêmes conditions d'expérience que les auteurs précités, dosant en retour par le sulfate ferreux l'excès de bichromate non réduit.

En portant pendant quelques secondes à l'ébullition

3  $\text{cm}^3$  de solution à 10 % en volume d'alcool absolu,

25  $\text{cm}^3$  de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ ,

25  $\text{cm}^3$  de  $\text{SO}^4\text{H}^2$

(c'est-à-dire dans des conditions opératoires voisines de celles qu'indique NICLOUX), j'ai pu calculer que la molécule-gramme d'alcool absolu exigeait 2 atomes 17 d'oxygène pour son oxydation.

La réduction du mélange contenant :

3  $\text{cm}^3$  de solution à 10 % en volume d'alcool absolu,

25  $\text{cm}^3$  de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ ,

12  $\text{cm}^3$  5 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ,

porté pendant cinq minutes au bain-marie bouillant (c'est-à-dire dans des conditions opératoires voisines de celles qu'indiquent BÉHAL et FRANÇOIS), permet de calculer que la molécule-gramme d'alcool absolu exige dans ces conditions 1 atome 90 d'oxygène pour son oxydation. On voit qu'en se plaçant dans les conditions opératoires précé-

---

(1) Pozzi-Escot. — *Annales de Chimie analytique*, p. 126, 1904.

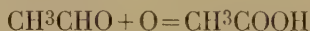
demment admises (voisines de celles de NICLOUX), la consommation d'oxygène dépasse la quantité théorique.

Ce fait paraît d'autant plus surprenant que la transformation de l'alcool en acide acétique par cette méthode s'accompagne toujours, comme l'a fait remarquer BÉHAL (1), de la formation d'aldéhyde éthylique, ce dernier étant perdu en partie, en raison de sa volatilité (P. E. 21°), alors qu'il n'exigeait qu'un atome d'O pour sa production. Comment expliquer cette consommation d'oxygène supérieure au chiffre théorique ?

J'ai supposé que l'aldéhyde éthylique, terme transitoire d'oxydation, était facilement décomposé en  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{O}$ . Les essais qui suivent m'ont permis de vérifier cette hypothèse.

### Oxydation de l'aldéhyde.

L'aldéhyde éthylique  $\text{CH}^3\text{CHO}$ , dont le poids moléculaire est de 44, a besoin de 1 atome d'O pour se transformer en acide acétique



Il est facile de calculer que la transformation en acide acétique de 0 gr. 20 du produit correspond à la réduction de

9 cm<sup>3</sup> 09 de solution N de bichromate.

Dans les conditions habituelles adoptées pour les essais, on constate que si l'on dissout 0 gr. 20 d'aldéhyde dans 20 cm<sup>3</sup> de solution N de  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ , qu'on y ajoute 20 cm<sup>3</sup> d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  et que l'on porte le mélange pendant quelques instants à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, la réduction du bichromate atteint 15 cm<sup>3</sup>

---

(1) BÉHAL et FRANÇOIS — *Journ. de Pharm. et Chim.*, S<sup>ie</sup> 6, t V, p. 417, 1897.

de solution N bichromatée. Cette réduction correspond à l'absorption de 1 atome 65 d'O par molécule, soit à la combustion totale du  $1/7^e$  de la molécule et à la transformation des  $6/7^e$  en acide acétique.

Cette oxydation devient beaucoup plus importante si l'on met d'abord l'aldéhyde au contact de  $SO^4H^2$ .

C'est ainsi qu'en dissolvant 0 gr. 20 d'aldéhyde dans  $40\text{ cm}^3$  d' $SO^4H^2$ , puis ajoutant  $40\text{ cm}^3$  de solution N de bichromate et portant le mélange à l'ébullition, la réduction atteint 32 à 35  $\text{cm}^3$  de solution N de  $Cr^2O^7K^2$ . Cette réduction correspond à l'emprunt par la molécule de 3 atomes 68 d'O,

Soit à la combustion totale de plus des  $2/3$  de la molécule et à la transformation du  $1/3$  restant en acide acétique.

Somme toute, l'oxydation de l'aldéhyde éthylique ne se fait pas intégralement en acide acétique, mais partiellement en  $CO^2$  et  $H^2O$ .

Les conditions opératoires font varier considérablement la proportion des produits de transformation.

Aussi peut-on considérer l'oxydation de l'alcool éthylique comme se faisant en deux phases :

1° La plus grande partie de l'alcool est transformée en acide acétique ;

2° Le reste est transformé en aldéhyde, dont une partie est entraînée par volatilisation, la perte en résultant étant compensée plus ou moins exactement, suivant les conditions opératoires, par la combustion totale d'une fraction de celui qui n'a pas été volatilisé.

C'est ce qui explique que, suivant les conditions dans lesquelles ils se sont placés (température, concentration en  $SO^4H^2$ ), les auteurs ont dû employer des quantités de

bichromate différentes et, par suite, des solutions bichromatées de titre différent pour obtenir le même facteur de correspondance. Celui-ci, basé sur les résultats obtenus, est devenu un facteur empirique. On observe le même phénomène lorsqu'on essaye l'oxydation d'autres substances donnant également de l'acide acétique comme terme final d'oxydation et de l'aldéhyde comme terme intermédiaire.

Je n'en citerai que quelques exemples, dont les résultats obtenus correspondent à la quantité de solution N bichromatée réduite par ébullition de la substance avec le mélange chromique à 50 % d' $\text{SO}^4\text{H}^2$  dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant cinq minutes.

| PRODUIT          | FORMULE<br>BRUTE                          | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxy-<br>dation exprimée<br>en |                                                             | Quantité d'oxygène<br>expérimentalement<br>employée dans l'es-<br>sai, exprimée en |                                                             |
|------------------|-------------------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
|                  |                                           |                      | Atomes                                                             | Litres de<br>sol. N de<br>$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ | Atomes                                                                             | Litres de<br>sol. N de<br>$\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ |
| Alcool. . . . .  | $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$            | 46                   | 2                                                                  | 4                                                           | 2 20                                                                               | 4 40                                                        |
| Ether. . . . .   | $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$         | 74                   | 4                                                                  | 8                                                           | 4 44                                                                               | 8 88                                                        |
| Acide lactique . | $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3$          | 90                   | 2                                                                  | 4                                                           | 2 3                                                                                | 4 6                                                         |
| Uréthane. . .    | $\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^2\text{Az}$ | 89                   | 2                                                                  | 4                                                           | 2 09                                                                               | 4 18                                                        |

En résumé, l'oxydation n'est pas régulière lorsqu'il y a formation d'aldéhyde éthylique.

L'oxydation devient-elle régulière lorsque l'acide acétique n'existant pas à l'état préformé dans la molécule, il se produit aux dépens des atomes de C et d'H de celle-ci, sans production intermédiaire d'aldéhyde ? Dans ce cas, peut-on prévoir quelles sont les substances susceptibles de donner naissance à cet acide par oxydation chromique ?

En principe, on peut dire qu'il y a formation d'acide acétique lorsque la substance organique essayée renferme le groupement  $\text{CH}^3 - \text{C}$ , ce dernier C étant le support d'une fonction susceptible de se transformer en radical carboxylique  $\text{COOH}$ .

Cette formation a toujours lieu dans les corps de la série grasse, lorsque le radical  $\text{CH}^3$  est relié directement ou indirectement par l'intermédiaire de groupes  $\text{CH}^2$  ou  $\text{CH}$  à des fonctions alcools, aldéhydes, cétones ou acides.

Le phénomène est moins général pour les corps de la série aromatique. La formation d'acide acétique, aux dépens de produits dont le noyau benzénique est simultanément porteur de chaînes latérales méthylées et de fonctions susceptibles de donner un radical  $\text{COOH}$ , n'a lieu que si la résistance du noyau est suffisamment affaiblie pour que l'oxydation commence par celui-ci, en respectant les chaînes méthylées. C'est le cas, par exemple, des amines, des phénols à chaînes latérales en  $\text{CH}^3$  comme les toluïdines  $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}^2$ , le crésol  $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$ , etc...

Si la résistance du noyau n'est pas atténuée (toluène, xylène), et à plus forte raison lorsqu'elle est renforcée par la présence de fonctions ou de groupements résistants, l'oxydation commençant alors par les chaînes latérales qu'elle transforme en fonctions  $\text{COOH}$ , il n'y a plus formation d'acide acétique.

Les acides aromatiques dont l'oxydation est difficile,

à chaîne latérale méthylée, ainsi que les alcools et les aldéhydes de même structure et susceptibles par suite de les produire, ne donnent pas d'acide acétique.

En essayant l'oxydation de ces substances, on constate qu'il y a lieu de distinguer plusieurs cas.

Dans la série grasse, l'oxydation des alcools et des aldéhydes se fait d'abord en acides correspondants, de telle sorte que l'oxydation porte en fait sur ces acides gras.

Ceux-ci sont peu à peu dégradés en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et acide acétique.

Le phénomène est assez régulier avec les premiers termes de la série et, des essais réalisés, il semble que les résultats soient sensiblement quantitatifs. Je citerai ici les produits suivants :

| PRODUIT                     | FORMULE<br>BRUTE                                | POIDS<br>MOLECULAIRE | Quantité d'oxygène<br>nécessaire à l'oxydation<br>exprimée en |                                                                         | 4 cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup><br>correspond à : | Nombre de cm <sup>3</sup> de sol. N<br>de Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> réduits par<br>0 gr. 10 de pro luit |                        | Poids calculé de<br>produit cor-<br>respondant à<br>une prise d'es-<br>sai de 0 gr. 10 |
|-----------------------------|-------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                             |                                                 |                      | Atomes                                                        | Litres de<br>sol. N de<br>Cr <sup>2</sup> O <sup>7</sup> K <sup>2</sup> |                                                                                                   | Théorique-<br>ment                                                                                                          | Expérimen-<br>talement |                                                                                        |
| Alcool propylique.. . . . . | C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> O.                | 60                   | 5                                                             | 10                                                                      | gr.<br>0 006                                                                                      |                                                                                                                             | 16 3                   | gr.<br>0 0978                                                                          |
| Alcool isobutylique.....    | C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O.               | 74                   | 8                                                             | 16                                                                      | 0 00462                                                                                           | 21 62                                                                                                                       | 21 4                   | 0 0988                                                                                 |
| Alcool amylique.....        | C <sup>5</sup> H <sup>12</sup> O.               | 88                   | 11                                                            | 22                                                                      | 0 004                                                                                             | 25                                                                                                                          | 24 8                   | 0.0992                                                                                 |
| Acide valérianique.....     | C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> O <sup>2</sup> . | 102                  | 9                                                             | 18                                                                      | 0 00566                                                                                           | 47 64                                                                                                                       | 47 55                  | 0.0993                                                                                 |

Il faut noter cependant que l'oxydation de ces produits est assez lente à obtenir par suite sans doute de la longueur de la chaîne. Les chiffres trouvés ci-dessus, correspondant à un maximum d'O consommé, ont été obtenus après vingt, trente minutes seulement d'ébullition au réfrigérant à reflux.

Dans la majorité des cas, lorsqu'il se forme de l'acide acétique dans l'oxydation des substances organiques, aux dépens d'atomes de C et d'H, on peut constater que l'oxydation est irrégulière. Les chiffres d'O consommé varient avec les conditions opératoires et sont, d'une façon générale, supérieurs à ceux que permettait de prévoir la théorie.

Les exemples ci-dessous, pris au hasard parmi de nombreux essais, le montrent :

|                  | O nécessaire  |        |
|------------------|---------------|--------|
|                  | Théorique     | Trouvé |
| Acétone.....     | 4 atomes..... | 4,55   |
| Thymol.....      | 18 — .....    | 19,50  |
| O-toluidine..... | 13 — .....    | 13,64  |
| Crésol.....      | 13 — .....    | 14,55  |

## CONCLUSIONS

---

Des recherches bibliographiques et des essais signalés dans ce travail, j'ai pu déduire les conclusions suivantes :

Le terme fréquemment employé de « **mélange chromique** » ne correspond pas à une préparation de composition précise. Il semble toutefois devoir être réservé aux solutions d'acide chromique, ou, ce qui revient au même, de chromates alcalins, dans de l'acide sulfurique plus ou moins concentré.

Les mélanges chromiques possèdent des pouvoirs oxydants qui dépendent de leur composition et des conditions dans lesquelles on les emploie.

La solution de bichromate de potasse dans l'acide sulfurique dilué permet de doser très exactement quelques substances minérales.

Dans la préparation, par oxydation, de substances organiques aux dépens de composés moins oxygénés, les chimistes emploient des mélanges chromiques dont la composition varie avec la nature des corps à transformer ou à obtenir. Il ne paraît pas exister de travail d'ensemble sur ce sujet.

Le mélange jouissant du pouvoir oxydant le plus considérable est constitué par une solution d'acide chromique ou de bichromate dans l'acide sulfurique concentré.

Employé à chaud, il permet d'obtenir l'oxydation totale de la plupart des composés organiques et a été utilisé pour le dosage du carbone dans ces produits par détermination de la quantité de gaz carbonique formé.

Ce même mélange, dilué de son volume d'eau, a un

pouvoir oxydant moins considérable, mais suffisant, pour obtenir à chaud l'oxydation totale d'un grand nombre de substances organiques.

Il a l'avantage sur le précédent de permettre l'oxydation totale de ces substances sans mise en liberté spontanée d'oxygène.

Il en résulte que le poids de bichromate réduit dans ces essais permet de mesurer très exactement la proportion d'oxygène nécessaire à l'oxydation de ces substances : il sert ainsi de base à leur détermination quantitative.

L'application de cette méthode à un certain nombre de substances organiques fait l'objet de ce travail.

En principe, la méthode semble applicable aux composés de structure simple, à chaîne carbonée courte, dont les atomes de carbone et d'hydrogène sont intégralement transformables en gaz carbonique et eau.

Les corps qui, par l'action de ce mélange, donnent comme produit d'oxydation de l'acide acétique ne peuvent être dosés par ce procédé, la transformation étant irrégulière.

Toutefois, la méthode peut s'appliquer avec exactitude aux corps qui renferment le groupe acétique dans leur molécule (éthers acétiques, etc...).

La présence d'halogènes dans la molécule organique fausse le dosage.

Par contre, la présence de soufre, de phosphore, d'arsenic, d'antimoine ne semble pas gêner l'oxydation régulière des substances organiques.

Les matières organiques azotées sont régulièrement oxydées, leur azote passant à l'état d' $\text{AzH}_3$  lorsque celui-ci est de nature amidée ou aminée.

Les azo et diazo composés perdent leur azote à l'état

gazeux, le reste de la molécule se transformant complètement en gaz carbonique et eau.

Les composés nitrés et nitrosés donnent à la fois de l'azote et des composés oxygénés de ce métalloïde ; il en résulte que ces corps ne peuvent être titrés par cette méthode.

Il ne faut point voir dans ces essais une méthode d'analyse susceptible de faire connaître la quantité de carbone ou d'hydrogène d'une substance organique de composition indéterminée.

La correspondance des quantités théoriques et des quantités expérimentalement trouvées de bichromate de potasse réduit est simplement un élément précieux pour la vérification de pureté d'une substance préalablement identifiée.

Cependant, dans les cas où l'on s'adresse à une substance isolée, soit par dissolution, évaporation, précipitation, etc... dont a pu vérifier la pureté, la quantité de bichromate réduit à son contact permet d'en déterminer le poids.

ε Vu :

Nancy, le 18 juillet 1921,

*Le Doyen de la Faculté de Pharmacie :*

D<sup>r</sup> L. BRUNTZ.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 21 juillet 1921.

*Le Recteur de l'Académie de Nancy :*

Ch. ADAM,

*Membre de l'Institut.*



# TABLE DES MATIÈRES

---

|                   | Pages |
|-------------------|-------|
| PREFACE.....      | 5     |
| INTRODUCTION..... | 7     |
| PLAN.....         | 9     |

## CHAPITRE PREMIER

### EMPLOI DE L'ACIDE CHROMIQUE EN ANALYSE MINÉRALE QUANTITATIVE

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| Dosage des sels ferreux.....     | 11 |
| Dosage des chromates.....        | 14 |
| Dosage de la poudre de zinc..... | 16 |

## CHAPITRE II

### EMPLOI DU MÉLANGE CHROMIQUE, COMME OXYDANT, POUR LA PRÉPARATION DE CORPS DE LA CHIMIE ORGANIQUE

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Oxydation très ménagée.....                                               | 19 |
| Oxydation ménagée.....                                                    | 24 |
| Résistance spéciale à l'oxydation de certains composés<br>organiques..... | 27 |

## CHAPITRE III

### DOSAGE DES MATIÈRES ORGANIQUES PAR OXYDATION

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Méthodes directes</i> (basées sur le dosage des produits<br>d'oxydation)..... | 31 |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|

#### *Procédés par voie sèche :*

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| Dosage du C et de l'H.....        | 31 |
| Dosage de l'Az <sup>2</sup> ..... | 34 |
| Dosage des halogènes.....         | 35 |
| Dosage du S.....                  | 35 |

| <i>Procédés par voie humide :</i>                                                                                                  | Pages |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Dosage du C.....                                                                                                                   | 36    |
| Dosage de l'Az <sup>2</sup> .....                                                                                                  | 37    |
| Dosage des halogènes.....                                                                                                          | 38    |
| Dosage de S, P, As, Sb.....                                                                                                        | 39    |
| Cas particuliers.....                                                                                                              | 40    |
| <i>Méthodes indirectes</i> (basées sur la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire à la formation des produits d'oxydation)..... | 43    |
| Manganimétrie.....                                                                                                                 | 43    |
| Cuprométrie.....                                                                                                                   | 44    |
| Oxydation par le mélange chromique :                                                                                               |       |
| Procédés colorimétriques.....                                                                                                      | 45    |
| Procédés basés sur le dosage de l'excès de bichromate.....                                                                         | 47    |

## CHAPITRE IV

### OXYDATION RÉGULIÈRE DES MATIÈRES ORGANIQUES

|                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Conditions générales de l'oxydation régulière.....                                                                                   | 52 |
| Nature et caractérisation des produits d'oxydation des substances organiques obtenus par l'emploi du mélange chromique.....          | 54 |
| Évaluation de la quantité d'oxygène consommé.....                                                                                    | 60 |
| Correspondance de la quantité d'oxygène consommé et de la quantité d'oxygène nécessaire à la formation des produits d'oxydation..... | 64 |

## CHAPITRE V

### CONDITIONS OPÉRATOIRES DE L'OXYDATION PAR LE MÉLANGE CHROMIQUE

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| <i>Composition et acidité du mélange chromique :</i> |    |
| Solution aqueuse de bichromate de potasse.....       | 68 |
| Solution aqueuse d'acide chromique.....              | 68 |
| Solution acétique d'acide chromique.....             | 69 |

|                                                                                         | Pages |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Solution chlorhydrique d'acide chromique.....                                           | 71    |
| Solution sulfurique d'acide chromique.....                                              | 72    |
| Variations de l'oxydation en fonction de la proportion d' $\text{SO}_4\text{H}_2$ ..... | 78    |
| <i>Température du mélange chromique :</i>                                               |       |
| Variations de l'oxydation en fonction de la température.....                            | 80    |
| <i>Durée de l'oxydation :</i>                                                           |       |
| Variations de l'oxydation en fonction de la durée de l'opération.....                   | 83    |
| Valeurs à donner à ces facteurs.....                                                    | 85    |
| Conditions opératoires générales adoptées.....                                          | 88    |

## CHAPITRE VI

### RÉSULTATS OBTENUS

|                                                                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <i>Substances complètement oxydables et donnant <math>\text{CO}_2</math> et <math>\text{H}_2\text{O}</math>.....</i> | <i>93</i>  |
| rapidement et directement.....                                                                                       | 95         |
| lentement ou donnant d'abord des produits d'oxydation volatils.....                                                  | 104        |
| volatiles ou donnant des produits d'oxydation très volatils.....                                                     | 109        |
| <i>Substances donnant de l'acide acétique par oxydation au moyen du mélange chromique.....</i>                       | <i>111</i> |
| CONCLUSIONS.....                                                                                                     | 125        |





